



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q80484

Tsukasa YAMANAKA, *et al.*

Appln. No.: 10/801,723

Group Art Unit: Not yet assigned

Confirmation No.: Not yet assigned

Examiner: Not yet assigned

Filed: March 17, 2004

For: POSITIVE RESIST COMPOSITION AND METHOD OF PATTERN FORMATION
USING THE SAME

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

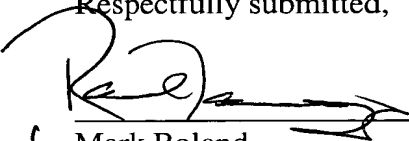
SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Respectfully submitted,


for Mark Boland
Registration No. 32,197

REG. NO.
47,125

Enclosures: Japan 2003-095804

Date: MAY 18 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

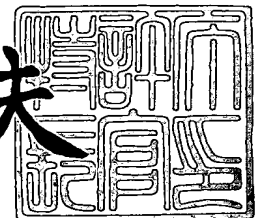
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 5 8 0 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 9 5 8 0 4]

出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 4 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P042503

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 山中 司

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 佐藤 健一郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100105647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小栗 昌平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100105474

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 本多 弘徳

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

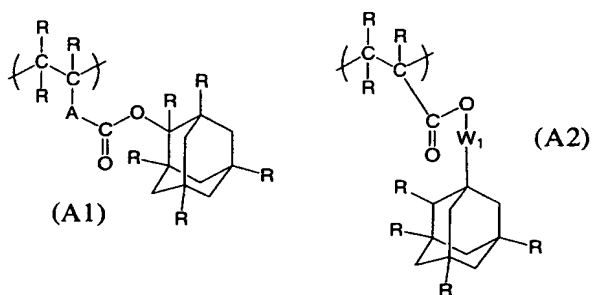
【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラス転移温度が 5℃以上異なる、アクリル酸誘導体モノマーに由来する繰り返し単位及びメタクリル酸誘導体モノマーに由来する繰り返し単位の少なくともいずれかを含有し、更に脂環構造及び酸の作用により分解しアルカリ現像液への溶解性を増加させる基を含有する樹脂を少なくとも 2 種と活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項 2】 当該 2 種の樹脂の少なくともいずれかの樹脂が、下記一般式 (A1) 及び (A2) で表される繰り返し単位を少なくとも 1 種含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 1】



R は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子又は炭素数 1～4 個のアルキル基を示す。複数の R は同じでも異なっても良い。

A は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基及びウレア基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組合せを表す。

W₁ はアルキレン基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製

造、さらにその他のフォトリソレーション工程に使用されるポジ型レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは250nm以下の遠紫外線などの露光光源、および電子線などによる照射源とする場合に好適なポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】

ArFレジストプロセスでは120nm以下のコンタクトホール形成が望まれている。しかしながら、ArFレジストの完成度はこれまでのi線レジストやKrFエキシマレーザー用レジストに比べて完成度が低く、今後製造される可能性のあるNA0.90のArFエキシマレーザー露光機を用いても120nm以下のホールパターンを形成するのは困難だと考えられている。

これまで特許文献1（特開2002-196497号）などに、ヒドロキシシチレン樹脂を用いたレジスト組成物でフローベークプロセスのみで所望のホールサイズパターンを得るレジスト組成物が開示されている。しかし、ヒドロキシシチレン樹脂はArFエキシマレーザー光をほとんど透過させないために、ArFレジストとして全く利用できなかった。また、特許文献2（特開2000-159758号）、特許文献3（特開2000-330287号）、特許文献4（特開2000-338674号）、特許文献5（特開2002-161116号）等で脂環構造を含むArF露光用レジスト組成物が開示されているが、脂環構造を含むが故にガラス転移温度が150℃以上と高いため、現実的なフロー温度（200℃以下）ではレジストパターンは熱フローしなかった。

【0004】

また、露光分解前後でガラス転移温度の関係が逆転する酸分解性樹脂をブレンドしたレジスト組成物が特許文献6（特開2002-229210号）で開示さ

れているが、例示される樹脂は全てスチレン構造を含んでいるために、ArFエキシマレーザー光に対する透過率が非常に低く、ArF露光コンタクトホール形成用レジストとしては必要な解像力が得られなかった。

【0005】**【特許文献1】**

特開2002-196497号公報

【特許文献2】

特開2000-159758号公報

【特許文献3】

特開2000-330287号公報

【特許文献4】

特開2000-338674号公報

【特許文献5】

特開2002-161116号公報

【特許文献6】

特開2002-229210号公報

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

従って、本発明の目的は、露光波長が200nm以下、特にArFエキシマレーザーによる露光に適した、通常のパターン形成においても十分な解像力を示し、かつ、適切なフローベーク温度のみでパターン寸法を小さくすることが可能であり、フロー速度も適当でありフロー量が制御しやすいサーマルフロー適性を有するレジスト組成物を提供する。

【0007】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、下記構成のポジ型レジスト組成物であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

【0008】

(1) ガラス転移温度が5℃以上異なる、アクリル酸誘導体モノマーに由来する

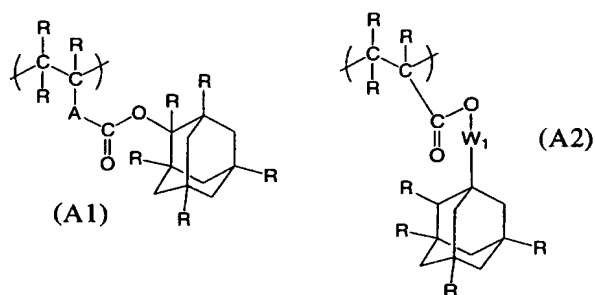
繰り返し単位及びメタクリル酸誘導体モノマーに由来する繰り返し単位の少なくともいずれかを含有し、更に脂環構造及び酸の作用により分解しアルカリ現像液への溶解性を増加させる基を含有する樹脂を少なくとも2種と活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0009】

(2) 当該2種の樹脂の少なくともいずれかの樹脂が、下記一般式(A1)及び(A2)で表される繰り返し単位を少なくとも1種含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0010】

【化2】



【0011】

Rは、水素原子、水酸基、ハロゲン原子又は炭素数1～4個のアルキル基を示す。複数のRは同じでも異なっても良い。

Aは、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基及びウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組合せを表す。

W₁はアルキレン基を表す。

【0012】

好ましい態様として以下の構成を挙げることができる。

(3) 当該2種の樹脂は、アクリル酸誘導体モノマーに由来する繰り返し単位及びメタクリル酸誘導体モノマーに由来する繰り返し単位を含み、当該2種の樹脂についてアクリル酸誘導体モノマーに由来する繰り返し単位のモル比率の差が

20モル%～95モル%であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0013】

(4) 当該2種の樹脂の一方の樹脂1のガラス転移温度が140℃未満であり、他方の樹脂2のガラス転移温度が140℃以上180℃未満であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0014】

(5) 当該2種の樹脂の一方はメタクリル酸誘導体モノマーに由来する繰り返し単位を含まない樹脂であり、他方はアクリル酸誘導体モノマーに由来する繰り返し単位とメタクリル酸誘導体モノマーに由来する繰り返し単位の両方を含む樹脂であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0015】

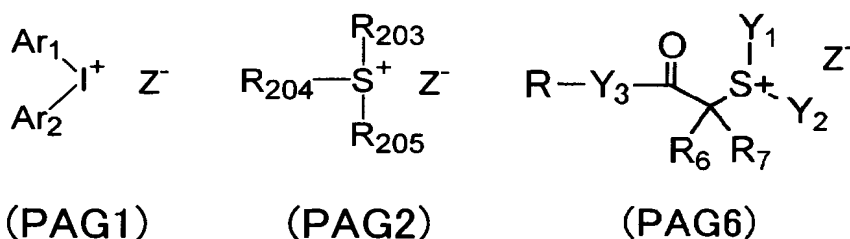
(6) 当該2種の樹脂の少なくともひとつは、メタクリルジヒドロキシアダマンチルモノマーに由来する繰り返し単位及びアクリルジヒドロキシアダマンチルモノマーに由来する繰り返し単位の少なくともいずれかを含有することを特徴とする上記(1)～(5)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0016】

(7) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、下記一般式(PAG1)、(PAG2)又は(PAG6)で表される化合物の群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0017】

【化3】



【0018】

Ar¹及びAr²は、各々独立に、アリール基を示す。

R²⁰³、R²⁰⁴及びR²⁰⁵は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を示す。

Rは鎖状もしくは環状のアルキル基又は芳香族基を表す。

Y₃は、単結合または2価の連結基を表す。

R₆及びR₇は、水素原子、シアノ基、アルキル基又はアリール基を表す。R₆とR₇とが結合して環を形成してもよい。

Y₁及びY₂は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、Y₁とY₂とが結合して環を形成してもよい。

各式におけるZ⁻は対アニオンを表す。

【0019】

(8) 半導体基板上に、上記(1)～(7)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物によりフォトリソ膜を形成した後200nm以下の波長の放射線、電子線、X線、イオンビームによりパターン露光、加熱処理、現像処理を順次行い所望よりやや大きなコンタクトホールパターンを形成し、この半導体基板を120℃～200℃に加熱し、レジストパターンを熱フローさせることで所望のサイズのコンタクトホールパターンを形成するパターン形成方法。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

【0021】

〔1〕樹脂(A成分)

本発明のレジスト組成物は、樹脂として、アクリル酸誘導体モノマーに由来する繰り返し単位及びメタクリル酸誘導体モノマーに由来する繰り返し単位の少なくともいずれかを含有し、更に脂環構造及び酸の作用により分解しアルカリ現像液への溶解性を増加させる基を含有する樹脂を少なくとも2種含有し、その2種の樹脂はガラス転移点(T_g)が5℃以上異なっているものである。

本発明において使用される2種の樹脂は、酸の作用により分解しアルカリ現像液への溶解性を増加させる基(酸分解性基)を含有する樹脂(酸分解性樹脂)で

あり、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂である。

樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、走査カロリメトリー (Differential Scanning Calorimeter) により測定することができる。

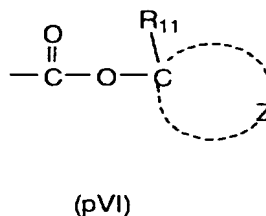
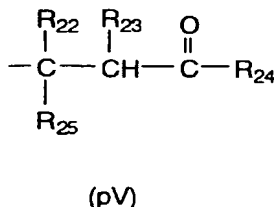
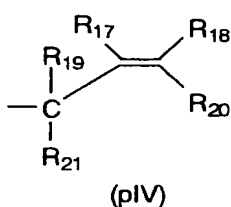
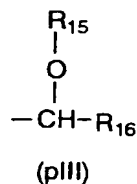
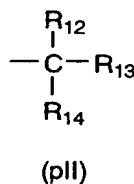
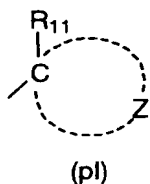
ここで、「アクリル酸誘導体モノマー」及び「メタアクリル酸誘導体モノマー」は、各々アクリル酸モノマー及びメタアクリル酸モノマーを包含する意味で使用する。

【0022】

樹脂が含有する脂環構造を有する好ましい繰り返し単位として、下記一般式 (pI) ~ 一般式 (pVI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を挙げることができる。

【0023】

【化4】



【0024】

式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は sec -ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも

1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0025】

一般式 (p I) ～ (p V I) において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

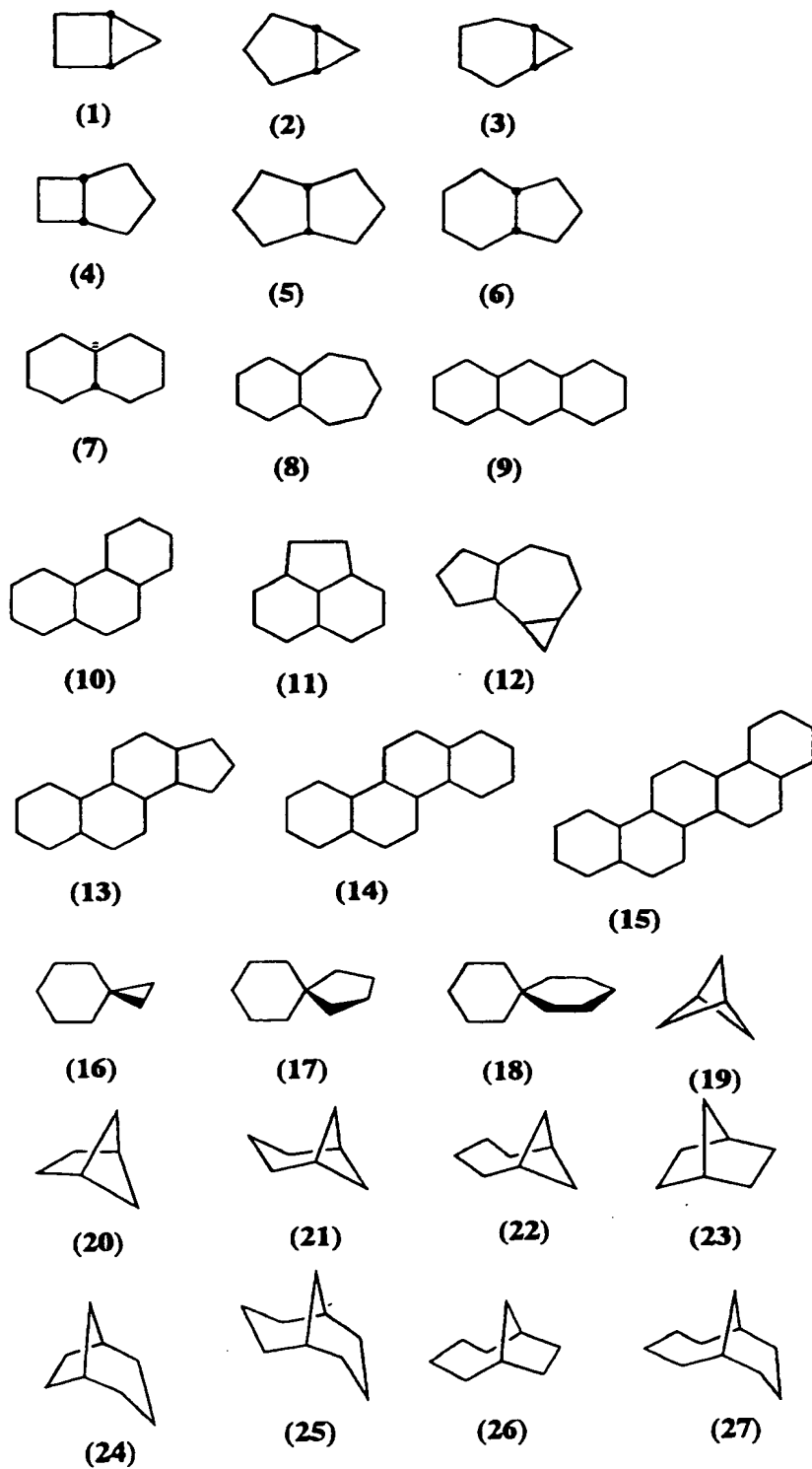
【0026】

$R_{11} \sim R_{25}$ における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

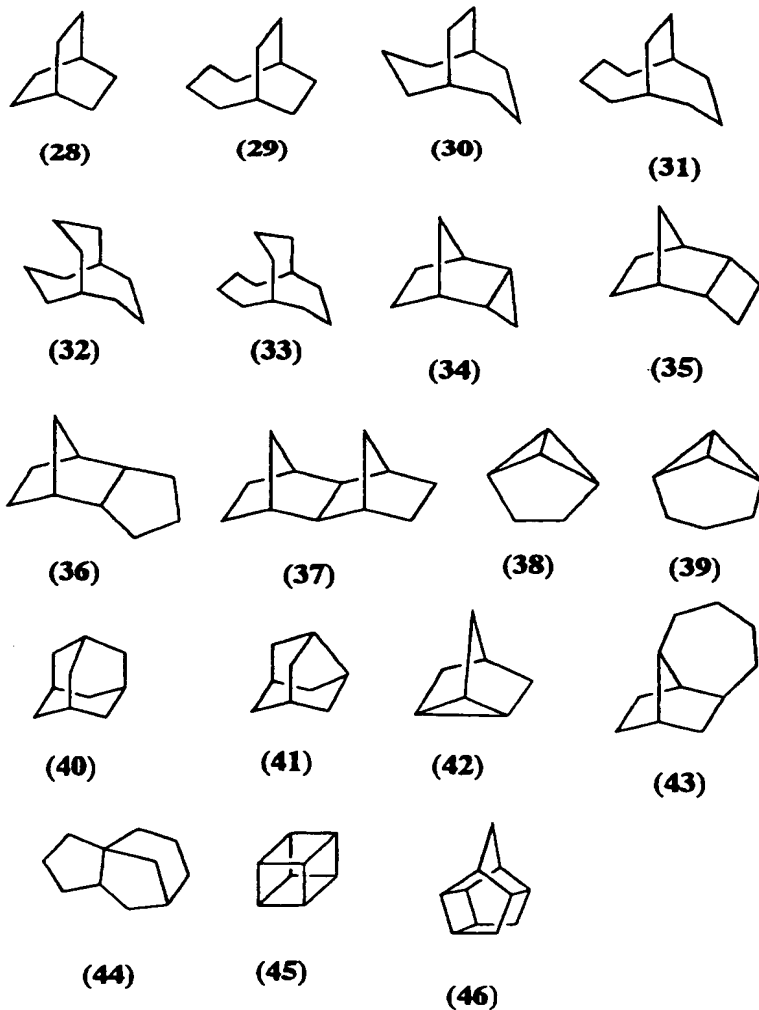
【0027】

【化 5】



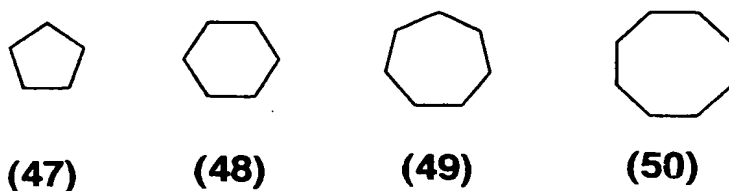
【 0 0 2 8 】

【化6】



【0029】

【化7】



【0030】

本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチ

ル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

【0031】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

【0032】

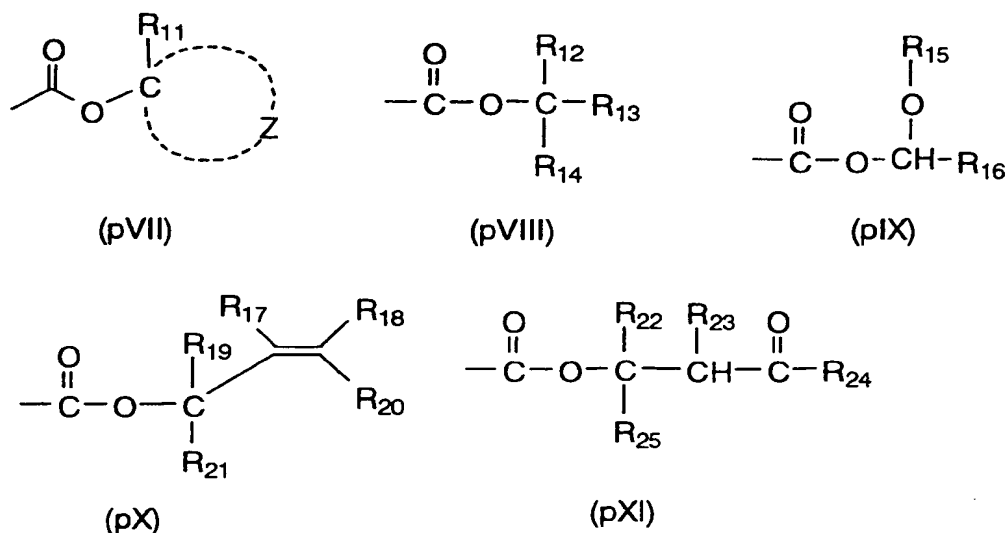
上記樹脂における一般式 (p I) ～ (p V I) で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。

一般式 (p I) ～ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基 (酸分解性基) としては、好ましくは下記一般式 (p V I I) ～ (p X I) で表される基が挙げられる。

【0033】

【化 8】



【0034】

ここで、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{25}$ ならびに Z は、それぞれ前記定義に同じである。

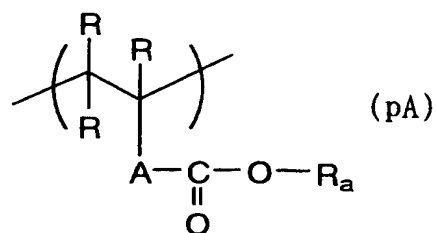
【0035】

本発明で使用する樹脂において、一般式 (pI) ~ (pVI) で示される脂環構造を有する基で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位、即ち、脂環構造及び酸分解性基を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

このような繰り返し単位として、下記一般式 (pA) で示される繰り返し単位を挙げることができる。

【0036】

【化 9】



【0037】

ここで、 R は、水素原子、ハロゲン原子又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じ

でも異なっているもよい。

Aは、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

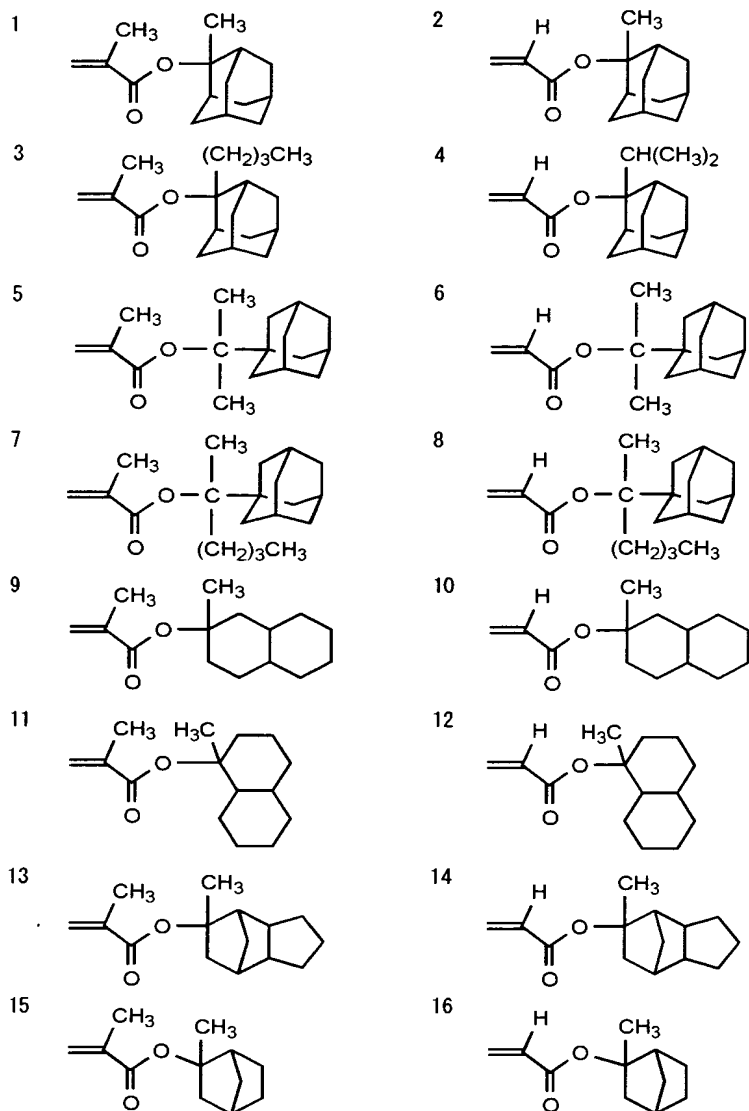
R aは、上記式 (p I) ~ (p VI) のいずれかの基を表す。

【0038】

以下、一般式 (p A) で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

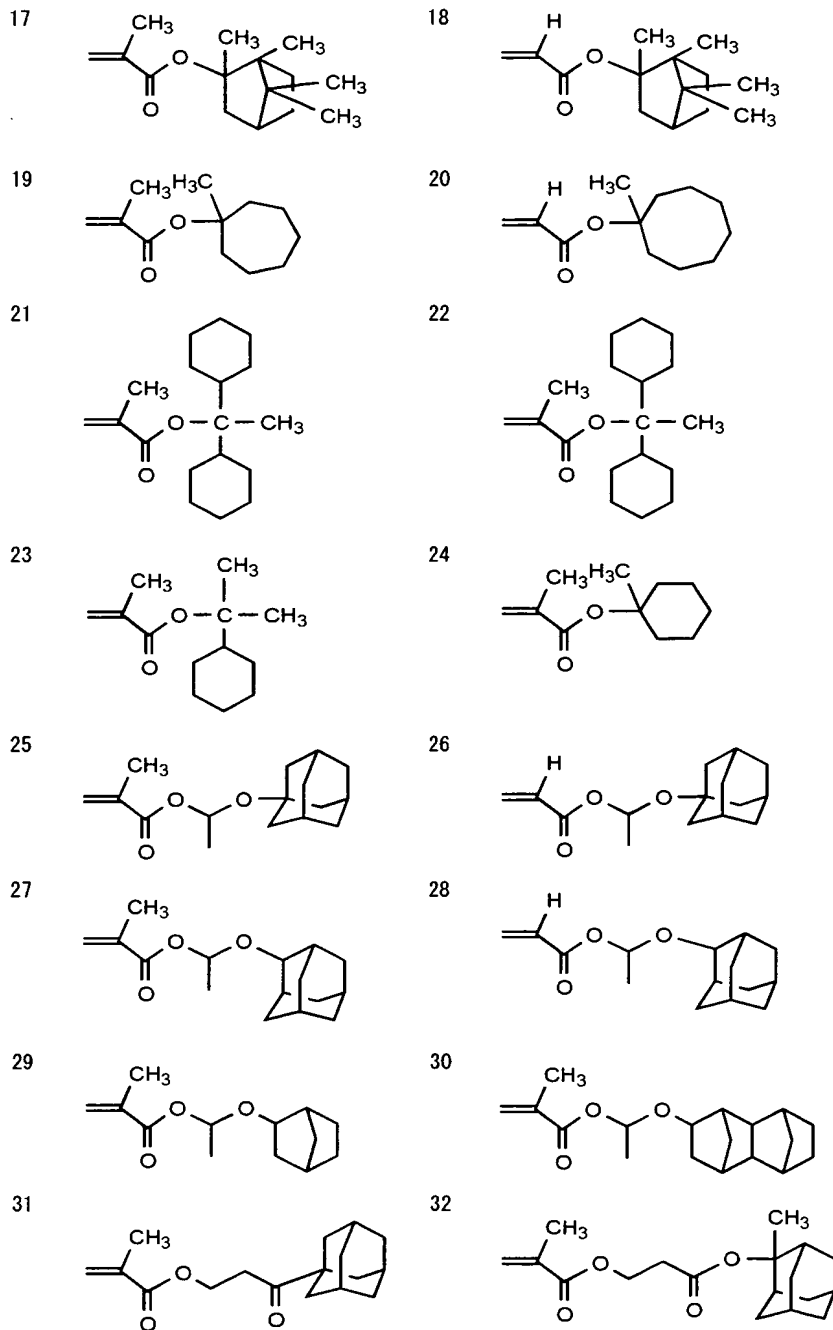
【0039】

【化 10】



【0040】

【化 11】



【0041】

本発明に係わる樹脂は、酸分解性基を、前記一般式（p I）～一般式（p V I）で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位中に有してもよいし、後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも 1 種の繰り返し単位中

に有してもよい。

【0042】

酸分解性基の構造としては、上述した一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基 (酸分解性基) に加えて、例えば、 $-C(=O)-X_1-R_0$ で表されるものを挙げることができる。

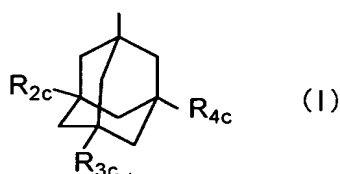
式中、 R_0 としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基等の 3 級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の 1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。 X_1 は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 又は $-NHSO_2NH-$ を表す。

【0043】

また、樹脂は、下記一般式 (I) で表される基を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

【0044】

【化 12】



【0045】

一般式 (I) 中、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。

【0046】

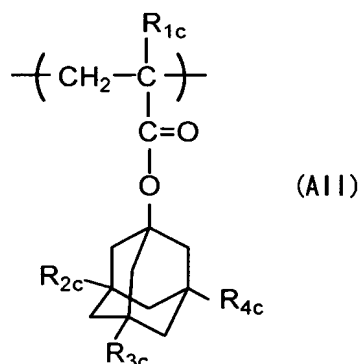
一般式 (I) で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、特に好ましくはジヒドロキシ体である。

【0047】

一般式 (I) で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (AII) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0048】

【化13】



【0049】

一般式 (AII) 中、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

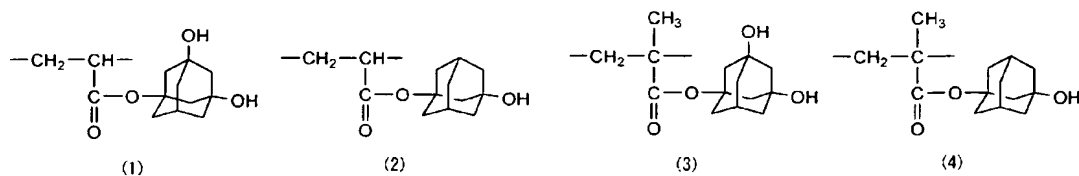
$R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。

【0050】

以下に、一般式 (AII) で表される構造を有する繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0051】

【化14】

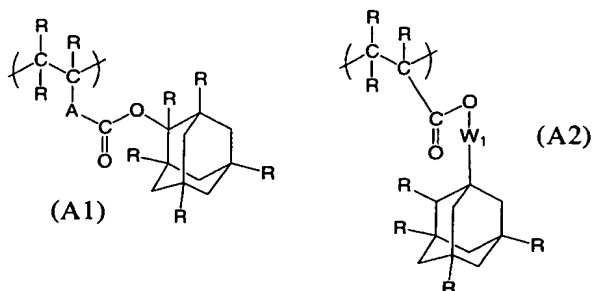


【0052】

本発明においては、特に 2 種の樹脂のうち少なくとも一方が下記一般式 (A1) 及び (A2) で表される繰り返し単位の少なくともいずれかを含有することが好ましい。

【0053】

【化15】



【0054】

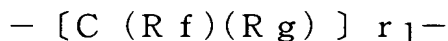
Rは、水素原子、水酸基、ハロゲン原子又は炭素数1～4個のアルキル基（好ましくはメチル基、エチル基）を示す。複数のRは同じでも異なっても良い。

Aは、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基及びウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組合せを表す。

W₁はアルキレン基を表す。

【0055】

A及びW₁のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



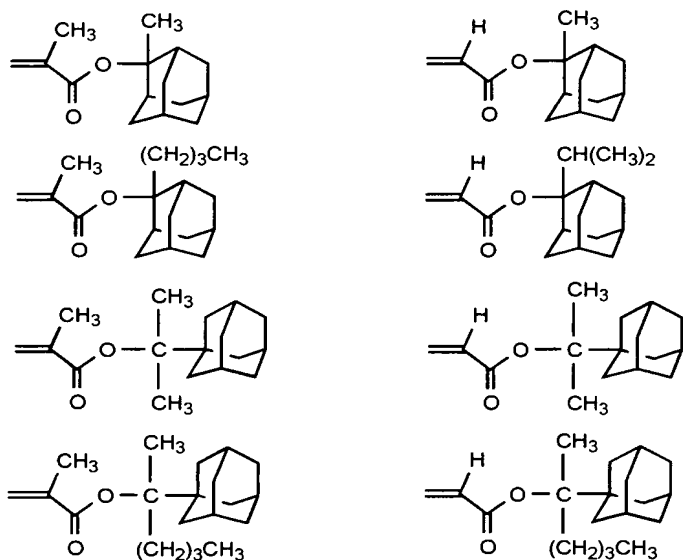
式中、R_f、R_gは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。r₁は1～10の整数である。

【0056】

一般式 (A1) 及び (A2) で表される繰り返し単位を、対応するモノマーとして、以下に挙げるがこれらに限定されるものではない。

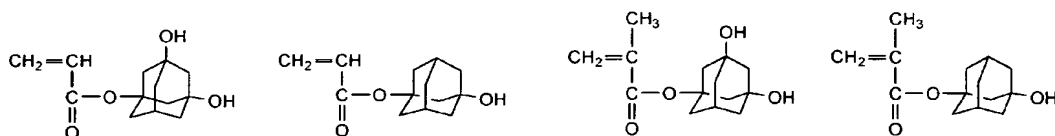
【0057】

【化16】



【0058】

【化17】

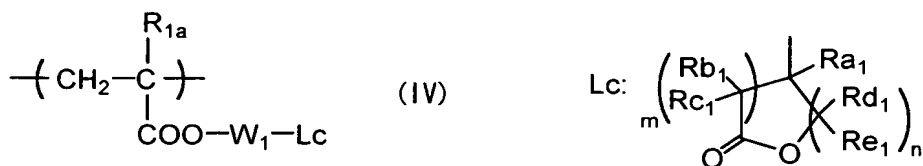


【0059】

樹脂は、更に下記一般式 (IV) で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することができる。

【0060】

【化18】



【0061】

一般式 (IV) 中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。

W_1 は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

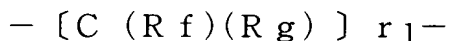
R_{a1} , R_{b1} , R_{c1} , R_{d1} , R_{e1} は各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 m , n は各々独立に0～3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

【0062】

$R_{a1} \sim R_{e1}$ の炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等を挙げることができる。

【0063】

一般式 (IV) において、 W_1 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 R_f , R_g は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げるができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r_1 は1～10の整数である。

【0064】

上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシ

ル基が挙げられる。

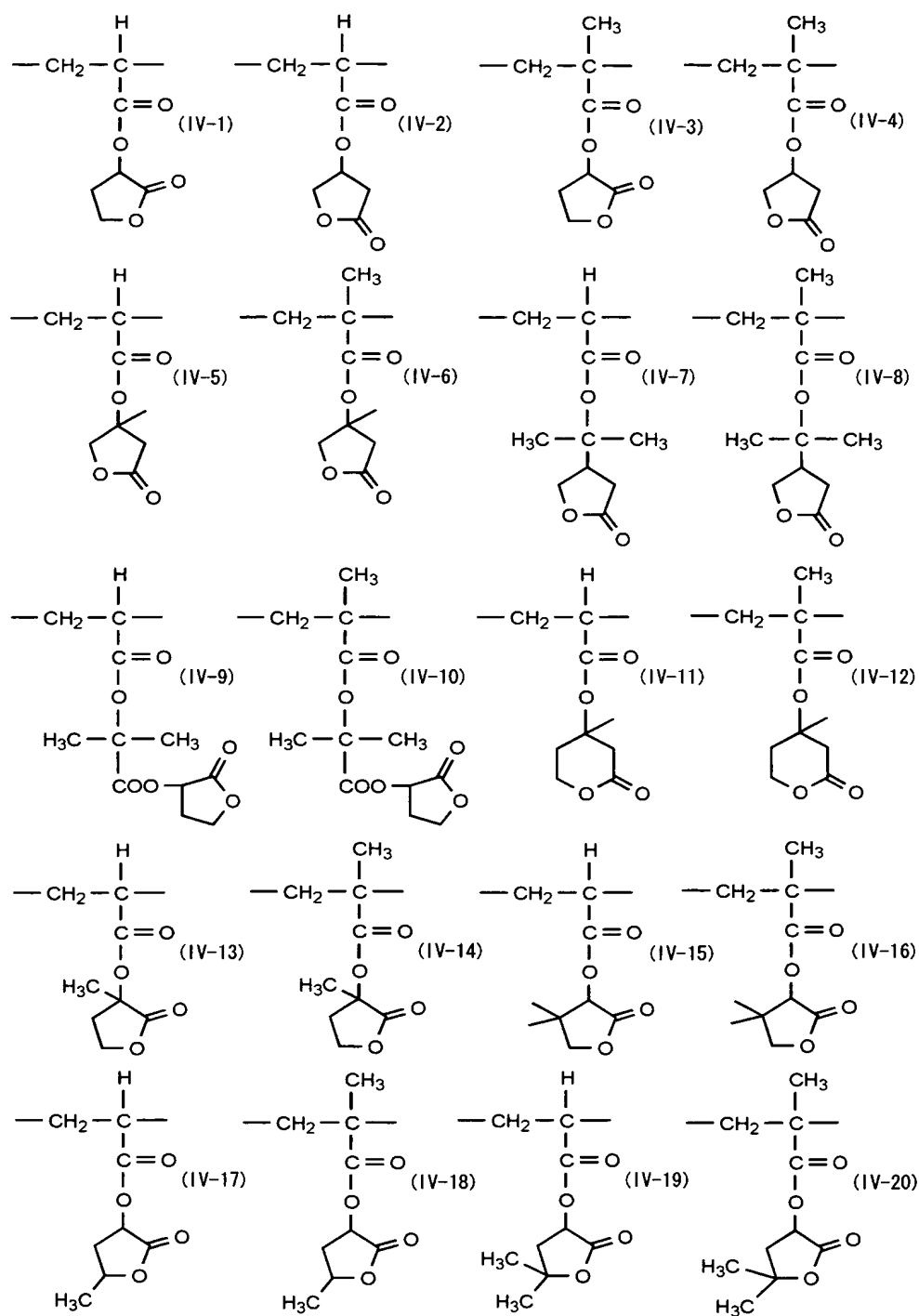
ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0065】

以下、一般式 (IV) で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

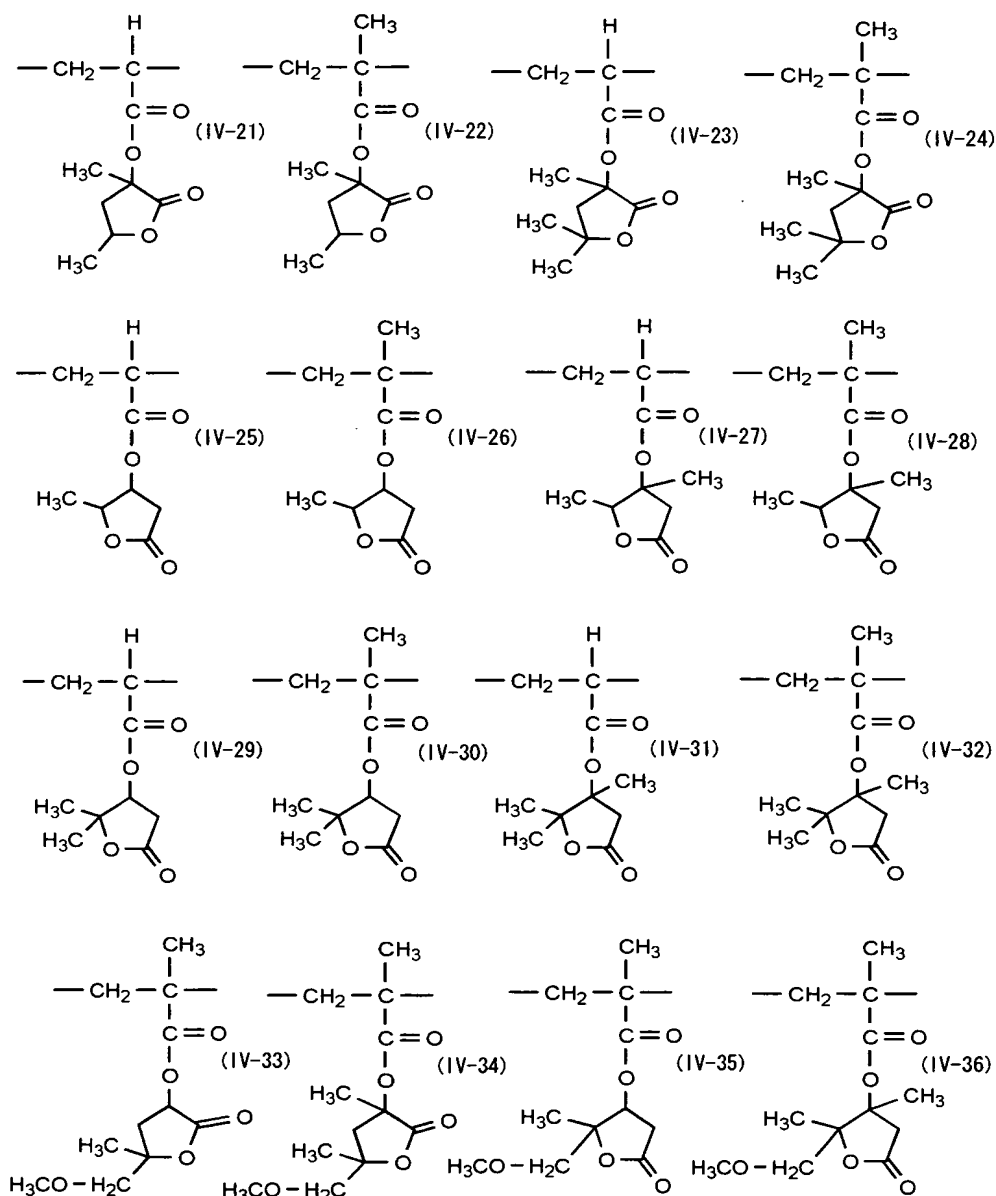
【0066】

【化19】



【0067】

【化 20】



【0068】

上記一般式 (IV) の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から (IV-17) ~ (IV-36) が好ましい。

更に一般式 (IV) の構造としては、エッジラフネスが良好になるという点からアクリレート構造を有するものが好ましい。

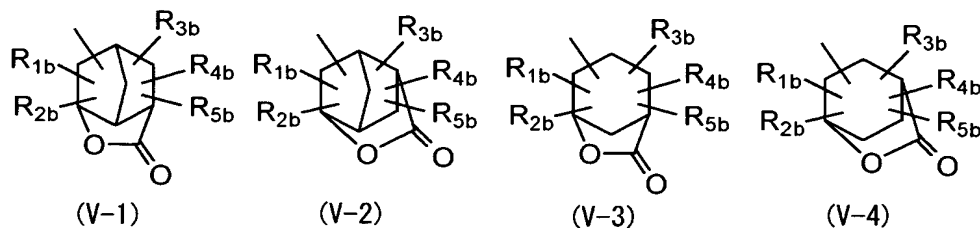
【0069】

また、下記一般式 (V-1) ~ (V-4) のいずれかで表される基を有する繰

り返し単位を含有しても良い。

【0070】

【化21】



【0071】

一般式 (V-1) ~ (V-4) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

【0072】

一般式 (V-1) ~ (V-4) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。

直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 12 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数 3 ~ 8 個のものが好ましい。

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数 2 ~ 6 個のものが好ましい。

また、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の 2 つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の 3 ~ 8 員環が挙げられる。

なお、一般式 (V-1) ~ (V-4) における $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

【0073】

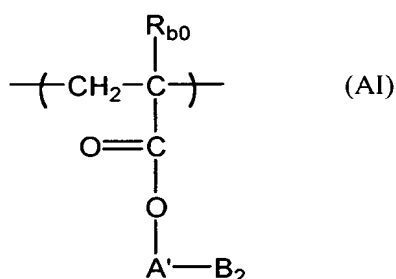
また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数 2 ~ 5 のアシル基、炭素数 2 ~ 5 のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数 2 ~ 5 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0074】

一般式 (V-1) ~ (V-4) で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (A I) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0075】

【化 2 2】



【0076】

一般式 (A I) 中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 R_{b0} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式 (V-1) ~ (V-4) における R_{1b} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。

R_{b0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 R_{b0} は水素原子が好ましい。

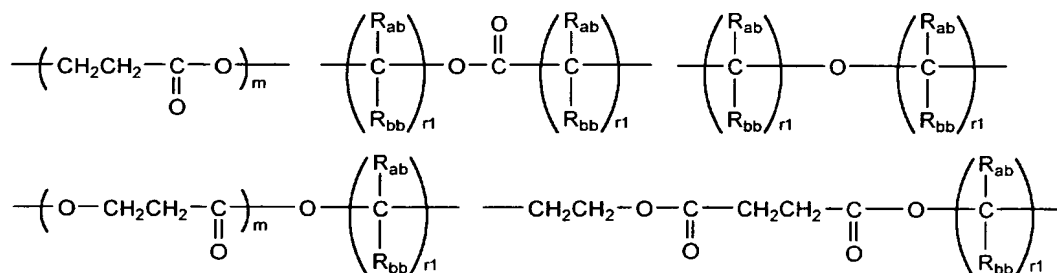
A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又

はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

B₂は、一般式 (V-1) ~ (V-4) のうちのいずれかで示される基を表す。
A' において、該組み合わせた2価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【0077】

【化23】



【0078】

上記式において、R_{ab}、R_{bb}は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルコキシ基を挙げることができる。

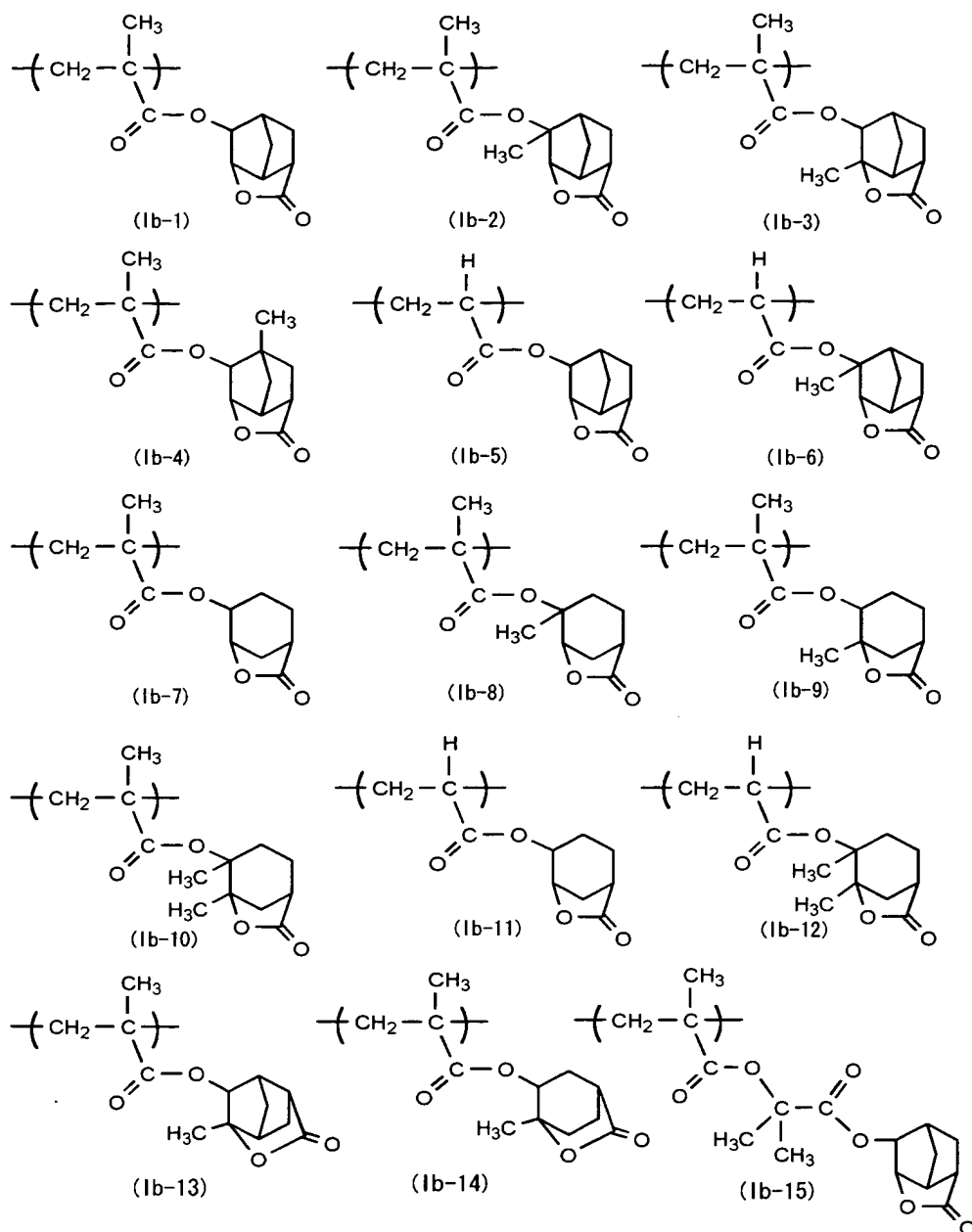
アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、碘素原子等を挙げることができる。r₁は1~10の整数、好ましくは1~4の整数を表す。mは1~3の整数、好ましくは1又は2を表す。

【0079】

以下に、一般式 (A I) で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

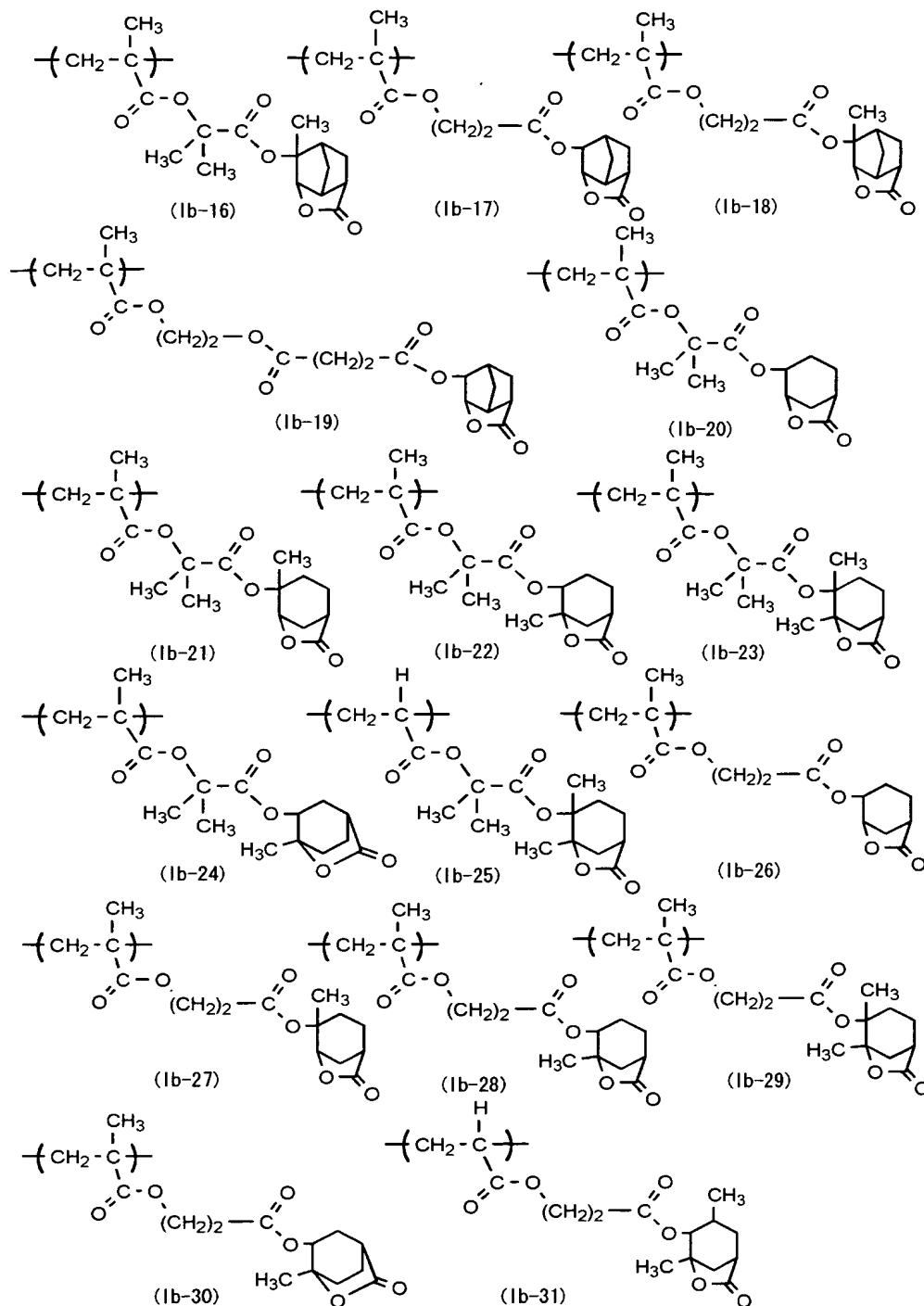
【0080】

【化 2 4】



【0081】

【化 25】

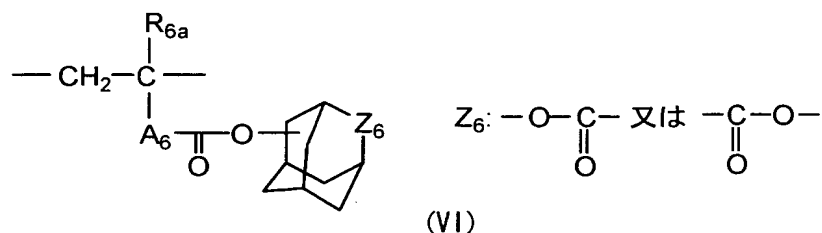


【0082】

また、樹脂は、更に下記一般式 (VI) で表される繰り返し単位を含有することができる。

【0083】

【化 26】



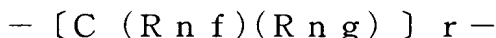
【0084】

一般式 (VI) において、 A_6 は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R_{6a} は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

【0085】

一般式 (VI) において、 A_6 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 R_{nf} 、 R_{ng} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r は1～10の整数である。

一般式 (VI) において、 A_6 のシクロアルキレン基としては、炭素数3から10個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができる。

【0086】

Z_6 を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1～5)、アシル基(例えば、ホルミル基、ベンゾイル基)、アシロキシ基(例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基)、アルキル基(好ましくは炭素数1～4)、カルボキシル基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモイル基($-\text{CONHSO}_2\text{CH}_3$ 等)が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4)等で置換されていてもよい。

【0087】

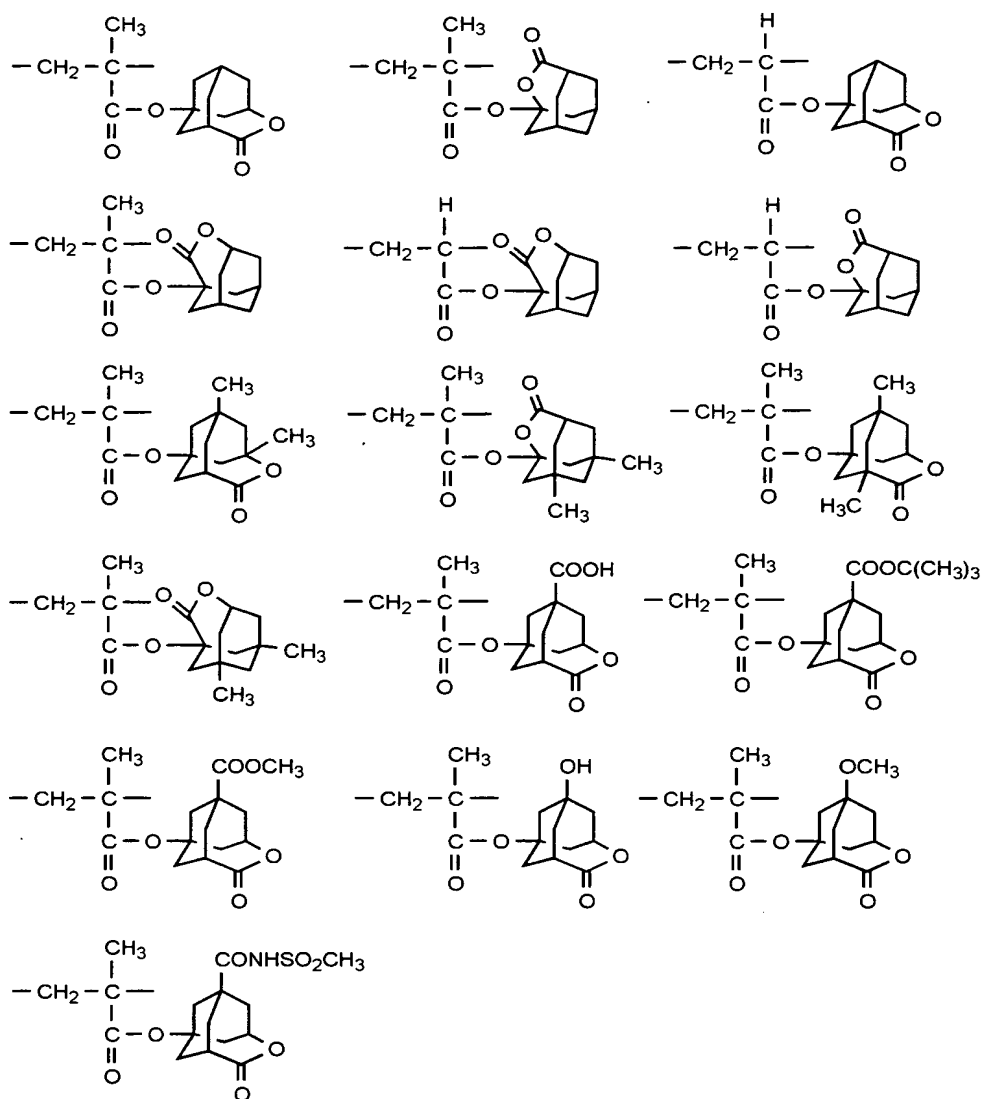
一般式(VI)において、 A_6 に結合しているエステル基の酸素原子は、 Z_6 を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

【0088】

以下に、一般式(VI)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0089】

【化 27】



【0090】

樹脂は、上記の繰り返し単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し単位を含有することができる。

【0091】

このような繰り返し単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

これにより、樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性（ガラス転移点）、
- (3) アルカリ現像性、
- (4) 膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、
- (5) 未露光部の基板への密着性、
- (6) ドライエッチング耐性、

等の微調整が可能となる。

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を 1 個有する化合物等を挙げることができる。

【0092】

具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

アクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が 1～10 のアルキルアクリレート）：

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸－t－オクチル、クロルエチルアクリレート、2－ヒドロキシエチルアクリレート、2－ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5－ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

【0093】

メタクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が 1～10 のアルキルメタアクリレート）：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、

シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

【0094】

アクリルアミド類:

アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。）、N, N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等。

【0095】

メタクリルアミド類:

メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある）、N, N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等。

【0096】

アリル化合物:

アリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等）、アリルオキシエタノール等。

【0097】

ビニルエーテル類:

アルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

【0098】

ビニルエステル類:

ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等。

【0099】

イタコン酸ジアルキル類:

イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。

フマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類; ジブチルフマレート等。

【0100】

その他クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【0101】

その他にも、上記種々の繰返し単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0102】

樹脂において、各繰返し単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの

一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0103】

脂環構造を有する繰返し単位の含有量は、樹脂を構成する全繰返し単位中 30～100 モル%が好ましく、より好ましくは 35～100 モル%、更に好ましくは 40～100 モル%である。

酸分解性基を有する繰返し単位の含有量は、樹脂を構成する全繰返し単位中 15～70 モル%が好ましく、より好ましくは 20～65 モル%、更に好ましくは 25～60 モル%である。

一般式 (p I) ～(p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰返し単位、一般式 (A 1) 及び (A 2) で表される繰返し単位の総量は、全繰返し単位中 30～70 モル%が好ましく、より好ましくは 35～65 モル%、更に好ましくは 40～60 モル%である。

式 (I) で表される基を有する繰返し単位の含有量は、全繰返し単位中、5～50 モル%が好ましく、より好ましくは 10～40 モル%、更に好ましくは 15～35 モル%である。

【0104】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができる。

本発明の組成物が A r F 露光用であるとき、A r F 光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

【0105】

本発明に用いる樹脂は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアル

ゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。

反応の濃度は20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。反応温度は10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、さらに好ましくは50～100℃である。

【0106】

上記具体例で表される繰り返し構造単位は、各々1種で使用してもよいし、複数を混合して用いてもよい。

【0107】

本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000であり、更に好ましくは3,000～20,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性が劣化する傾向があり、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化する傾向がある。

分散度（ M_w/M_n ）は通常1～10であり、好ましくは1～5、更に好ましくは1～4の範囲のものが使用される。分散度の小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

【0108】

本発明のレジスト組成物が含有する2種の樹脂は、 T_g が5℃以上、より好ましくは5～70℃、特に好ましくは10～50℃異なる樹脂である。

モノマー種、分子量、分散度を適切に選択することで所望の T_g が得られる。例えば、樹脂中のアクリル繰り返し単位比率を高めると、 T_g は下がり、メタクリル繰り返し単位の比率を高めると T_g が高くなる。また、脂環構造を有する繰り返し単位の比率、分子量を高めると、 T_g が高くなる。

本発明のレジスト組成物が含有する2種の樹脂の総量に対して、高い T_g を有する樹脂が5～95質量%であることが好ましく、10～90質量%がより好ま

しく、20～80質量%が特に好ましい。

本発明のレジスト組成物が含有する樹脂の総量に対して、当該2種の樹脂の総量は、50～100質量%が好ましく、70～100質量%がより好ましい。

【0109】

当該2種の樹脂は、アクリル酸誘導体モノマーに由来する繰り返し単位及びメタクリル酸誘導体モノマーに由来する繰り返し単位を含み、当該2種の樹脂についてアクリル酸誘導体モノマーに由来する繰り返し単位のモル比率の差が20モル%～95モル%であることが好ましい。

当該2種の樹脂の一方の樹脂1のガラス転移温度が140℃未満であり、他方の樹脂2のガラス転移温度が140℃以上180℃未満であることが好ましい。

当該2種の樹脂の一方はメタアクリル酸誘導体モノマーに由来する繰り返し単位を含まない樹脂であり、他方はアクリル酸誘導体モノマーに由来する繰り返し単位とメタクリル酸誘導体モノマーに由来する繰り返し単位の両方を含む樹脂であることが好ましい。

当該2種の樹脂の少なくともひとつは、メタクリルジヒドロキシアダマンチルモノマーに由来する繰り返し単位及びアクリルジヒドロキシアダマンチルモノマーに由来する繰り返し単位の少なくともいずれかを含有することが好ましい。

【0110】

本発明のポジ型レジスト組成物において、樹脂の総量は、全レジスト固形分中40～99.99質量%が好ましく、より好ましくは50～99.97質量%である。

【0111】

〔2〕 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B成分）

本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤）を含有する。

そのような光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0112】

たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、*o*-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

【0113】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0114】

さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0115】

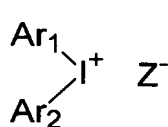
上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられる一般式(PAG1)又は(PAG2)で表される化合物について以下に説明する。

【0116】

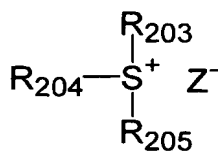
(1) 下記の一般式(PAG1)で表される化合物又は一般式(PAG2)で表される化合物。

【0117】

【化28】



(PAG1)



(PAG2)

【0118】

ここで、 Ar^1 及び Ar^2 は、各々独立に、アリール基を示す。 Ar^1 及び Ar^2 としてのアリール基は置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0119】

R^{203} 、 R^{204} 及び R^{205} は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 及び R^{205} としてのアルキル基又はアリール基は、置換基を有していてもよく、好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。

好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基である。

【0120】

Z⁻は対アニオンを示し、後述する一般式(PAG6)におけるZ⁻と同様である。

【0121】

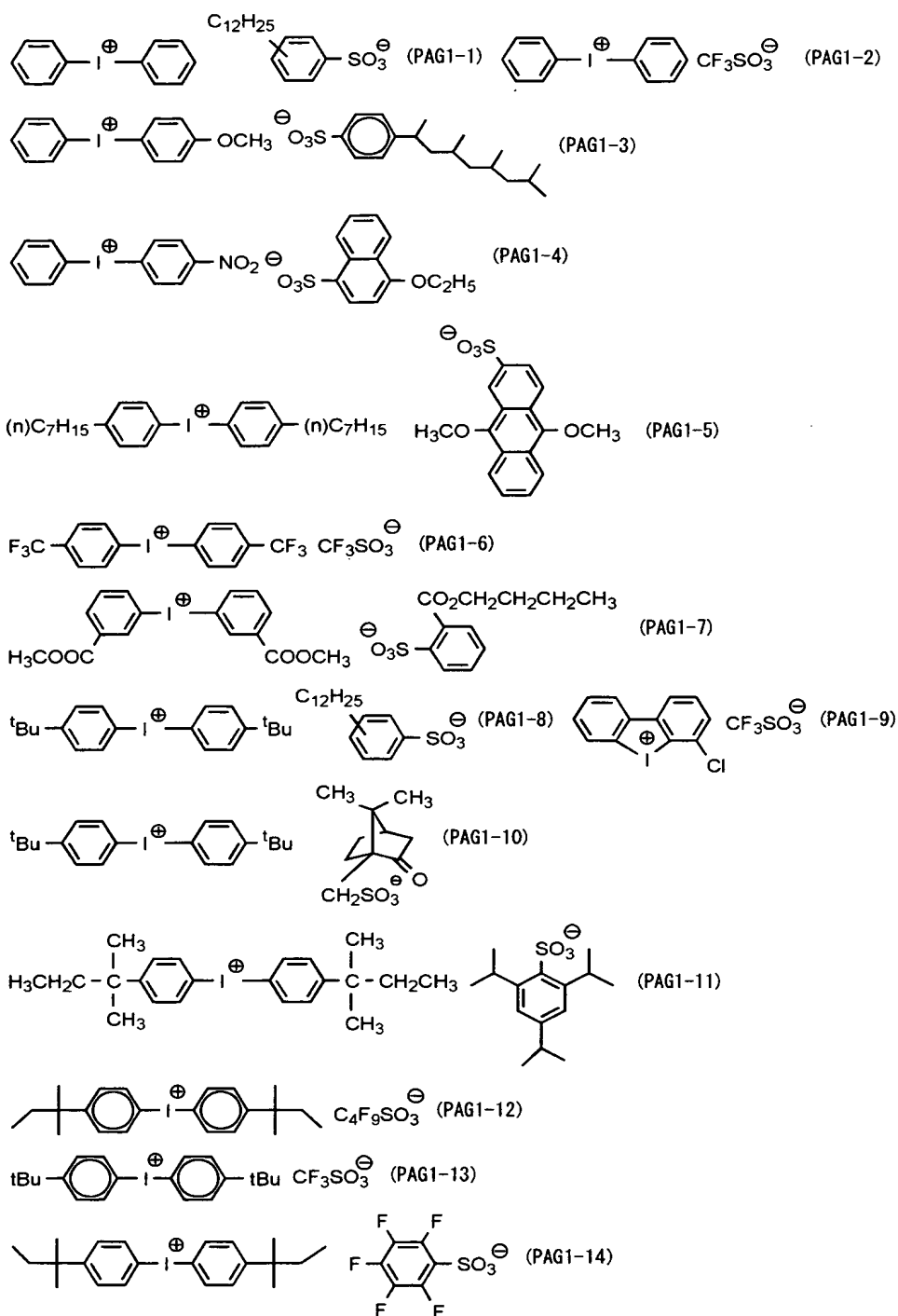
また、 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0122】

具体例としては、以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

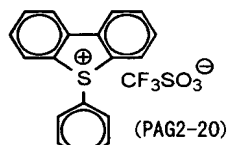
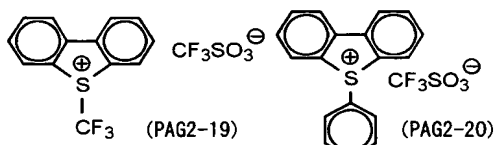
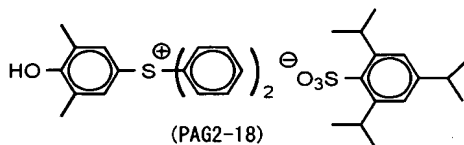
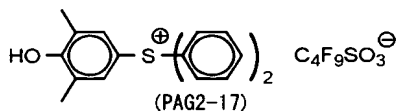
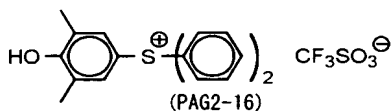
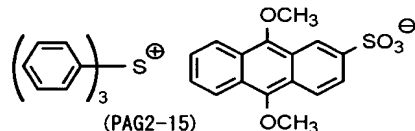
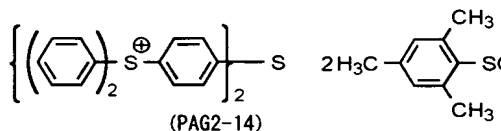
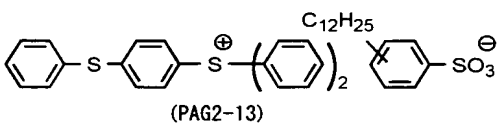
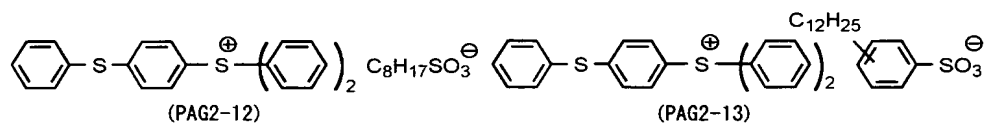
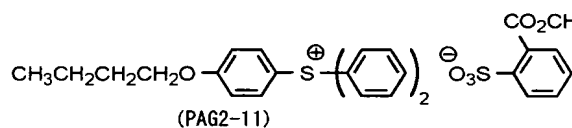
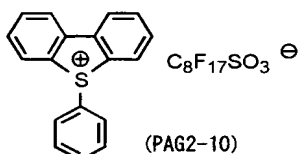
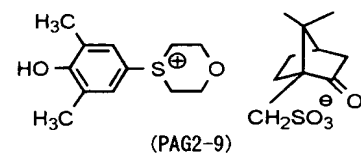
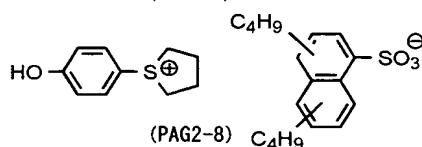
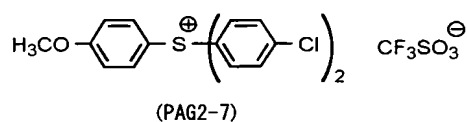
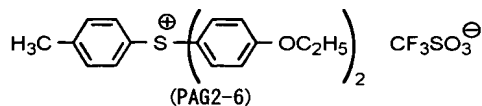
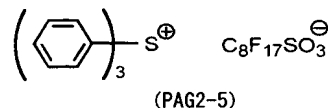
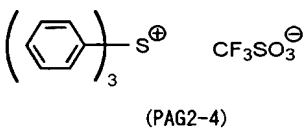
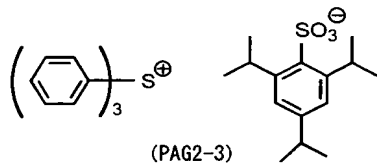
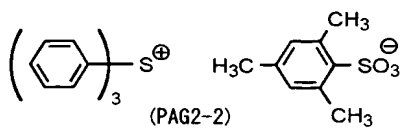
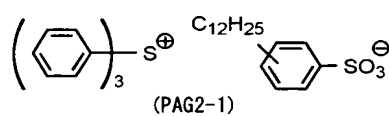
【0123】

【化 29】



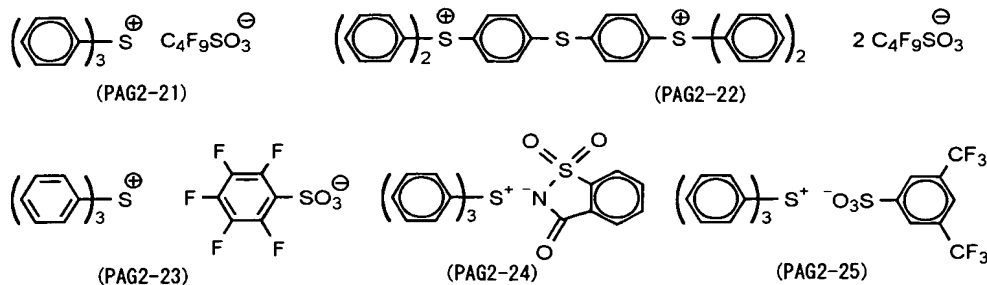
【0124】

【化 30】



【0125】

【化 3 1】



【0126】

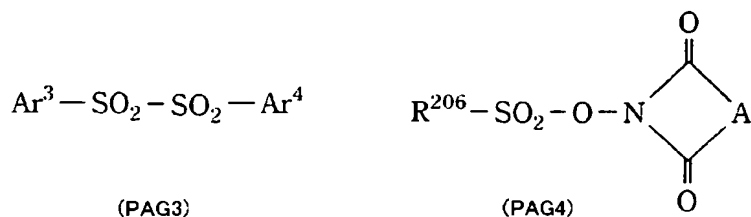
一般式 (PAG 1) 及び (PAG 2) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0127】

(2) 下記一般式 (PAG 3) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG 4) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0128】

【化 3 2】



【0129】

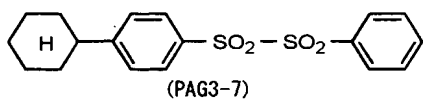
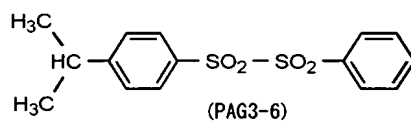
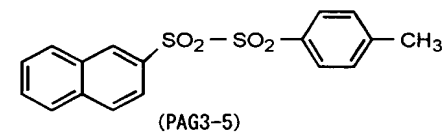
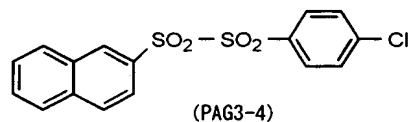
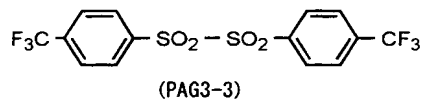
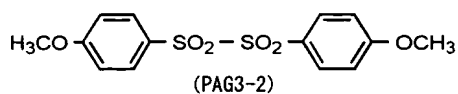
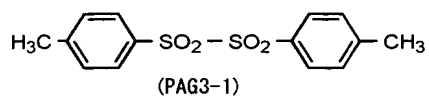
式中、 Ar^3 及び Ar^4 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。

R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

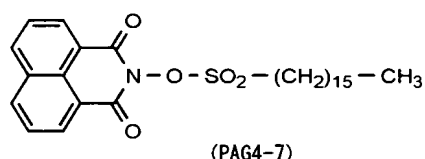
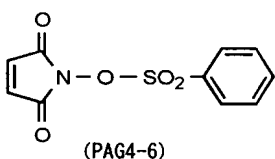
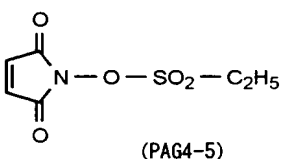
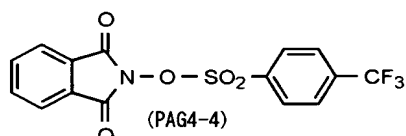
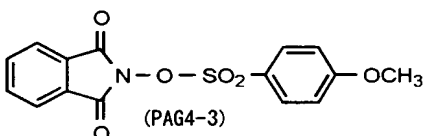
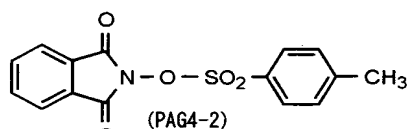
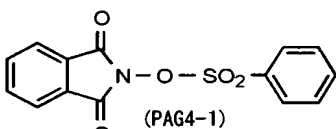
【0130】

【化 3 3】



【0 1 3 1】

【化 3 4】

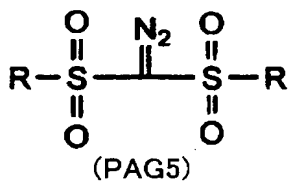


【0 1 3 2】

(3) 下記一般式 (PAG 5) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0 1 3 3】

【化 3 5】



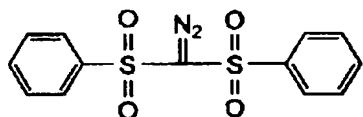
【0 1 3 4】

ここでRは、直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

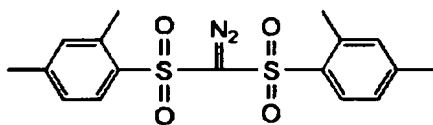
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0135】

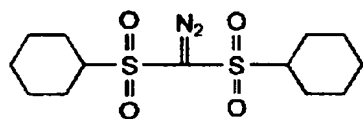
【化36】



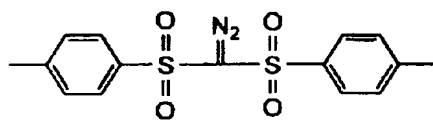
(PAG5-1)



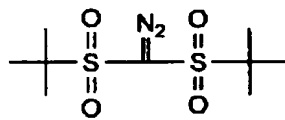
(PAG5-2)



(PAG5-3)



(PAG5-4)



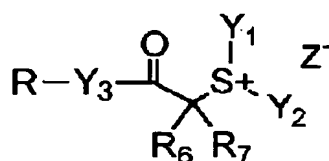
(PAG5-5)

【0136】

(4) 下記一般式(PAG6)で表される化合物。

【0137】

【化 37】



(PAG6)

【0138】

Rは鎖状もしくは環状のアルキル基又は芳香族基を表す。

Y₃は、単結合または2価の連結基を表す。

R₆及びR₇は、水素原子、シアノ基、アルキル基又はアリール基を表す。R₆とR₇とが結合して環を形成してもよい。

Y₁及びY₂は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、Y₁とY₂とが結合して環を形成してもよい。

Z⁻は対アニオンを表す。

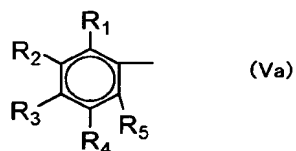
【0139】

Rとしてのアルキル基又は芳香族基は炭素数20以下が好ましい。

Rとしての芳香族基は、下記式(Va)で表される基またはナフチル基が好ましい。

【0140】

【化 38】



(Va)

【0141】

式(PAG6)中、

R₁～R₅は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルオキシカルボニル基又はアリール基を表し、R₁～R₅のうち少なくとも2つ以上が結合して環構造を形成してもよい。

【0142】

但し、R₁からR₅の少なくとも1つとY₁又はY₂の少なくとも一つが結合して

環を形成するか、若しくは、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと R_6 又は R_7 の少なくとも1つが結合して環を形成する。

尚、 R_1 から R_7 のいずれか、若しくは、 Y_1 又は Y_2 のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式(PAG6)の構造を2つ以上有していてもよい。

【0143】

R_6 と R_7 とが結合して形成する基としては、例えば、アルキレン基（好ましくは4～10）であり、好ましくは、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基を挙げることができる。また、形成される環は、置換基を有していてもよく、また、環骨格にヘテロ原子を含んでいてもよい。

【0144】

R_1 ～ R_7 のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数1～5のアルキル基であり、無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等を挙げることができる。

R_1 ～ R_5 のアルコキシ基及びアルキルオキシカルボニル基におけるアルコキシ基は、置換あるいは無置換のアルコキシ基であり、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基であり、無置換のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

R_1 ～ R_7 、 Y_1 、 Y_2 のアリール基は、置換あるいは無置換のアリール基であり、好ましくは炭素数6～14のアリール基であり、無置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

R_1 ～ R_5 のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0145】

Y_1 及び Y_2 のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数1～30のアルキル基である。無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、及びシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等

の環状のアルキル基を挙げることができる。

【0146】

Y_1 及び Y_2 のアラルキル基は、置換あるいは無置換のアラルキル基であり、好ましくは炭素数7～12のアラルキル基であり、無置換のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等を挙げることができる。

【0147】

ヘテロ原子を含む芳香族基とは、例えば炭素数6～14のアリール基等の芳香族基に、ヘテロ原子、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を有する基を表す。

Y_1 及び Y_2 のヘテロ原子を含む芳香族基としては、置換あるいは無置換のヘテロ原子を含む芳香族基であり、無置換のものとしては、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、インドール等の複素環式芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0148】

Y_1 と Y_2 とは結合して、式(PAG6)中の S^+ とともに、環を形成してもよい。

この場合、 Y_1 と Y_2 とが結合して形成する基としては、例えば、炭素数4～10のアルキレン基、好ましくはブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、特に好ましくはブチレン基、ペンチレン基を挙げることができる。

また、 Y_1 と Y_2 と結合して、式(PAG6)中の S^+ とともに形成した環の中に、ヘテロ原子を含んでいても良い。

【0149】

上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アラルキル基及びアルキレン基の各々は、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～5)等で置換されていてもよい。更にアリール基、アラルキル基については、アルキル基(好ましくは炭素数1～5)で置換されていてもよい。

【0150】

Y_3 は、単結合または2価の連結基を表し、2価の連結基としては、置換して

いてもよいアルキレン基、アルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR-$ （Rは、水素、アルキル基、アシル基である。）、及びこれらのうち2つ以上を含んでもよい連結基が好ましい。

【0151】

Z⁻は、非求核性アニオンであることが好ましく、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン等を挙げることができる。

非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経時安定性が向上する。

スルホン酸アニオンとしては、例えば、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

カルボン酸アニオンとしては、例えば、アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【0152】

アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～30のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基としては、好ましくは炭素数6～14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0153】

上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオンにおけるアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。

置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキ

ルチオ基等を挙げることができる。

【0154】

ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、弗素原子、沃素原子等を挙げることができる。

アルキル基としては、例えば、好ましくは炭素数1～15のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げることができる。

アルコキシ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

アルキルチオ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～15のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、n-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ウンデシルチオ基、ドデシルチオ基、トリデシルチオ基、テトラデシルチオ基、ペンタデシルチオ基、ヘキサデシルチオ基、ヘプタデシルチオ基、オクタデシルチオ基、ノナデシルチオ基、エイコシルチオ基等を挙げることができる。尚、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基は、更にハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)で置換されていてもよい。

【0155】

アルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基としては、アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基と同様のものを挙げることができる。

アリールカルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基と同様のものを挙げることができる。

アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数6～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメ

チル基、ナフチルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0156】

上記アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、アリール基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アリールスルホン酸アニオンにおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0157】

その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

【0158】

尚、本発明の式(PAG6)において、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環が形成されるか、若しくは、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと R_6 又は R_7 の少なくとも1つが結合して環が形成されている。式(PAG6)に示す化合物は、環を形成することにより、立体構造が固定され、光分解能が向上する。

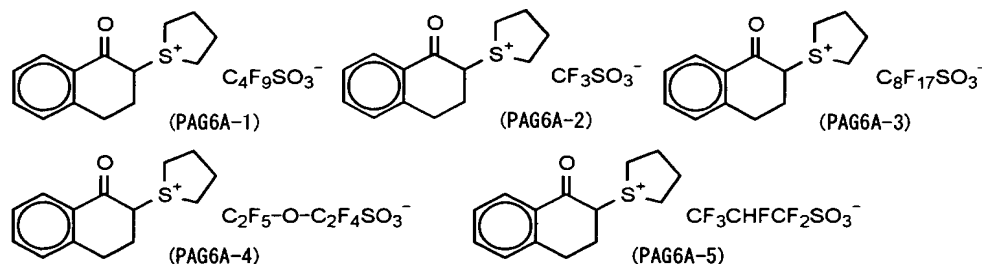
また、 R_1 から R_7 のいずれか、若しくは、 Y_1 又は Y_2 のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式(PAG6)の構造を2つ以上有していてもよい。

【0159】

以下に、上記式(PAG6)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

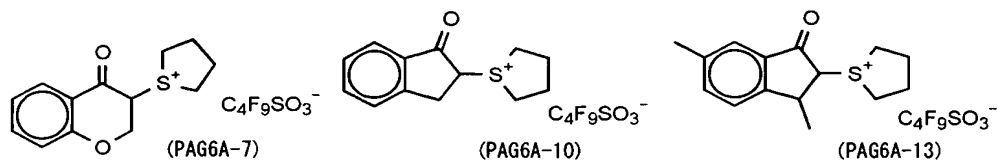
【0160】

【化39】



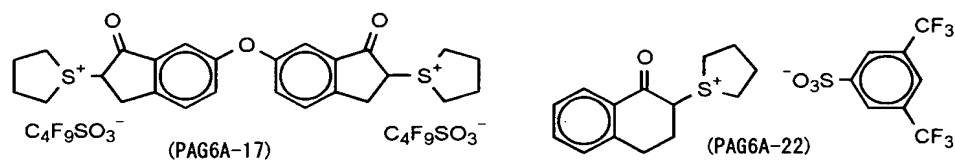
【0161】

【化 4 0】



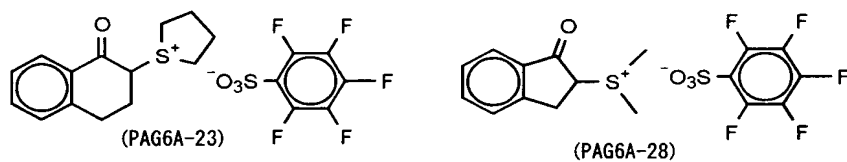
【 0 1 6 2】

【化 4 1】



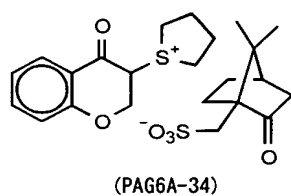
【 0 1 6 3】

【化 4 2】



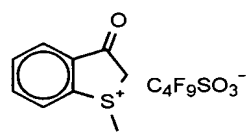
【 0 1 6 4】

【化 4 3】

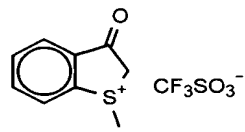


【 0 1 6 5】

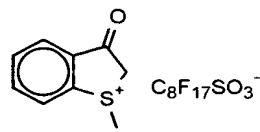
【化 4 4】



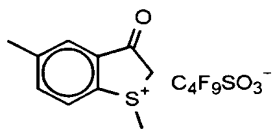
(PAG6B-1)



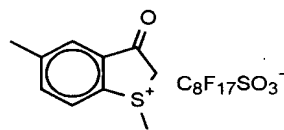
(PAG6B-2)



(PAG6B-3)



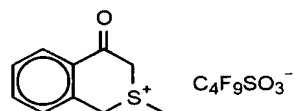
(PAG6B-4)



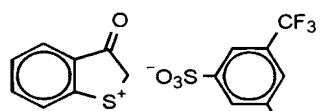
(PAG6B-6)

【 0 1 6 6 】

【化 4 5】



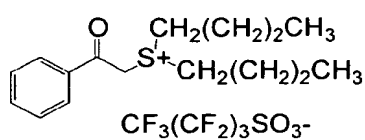
(PAG6B-10)



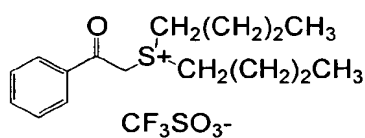
(PAG6B-14)

【 0 1 6 7 】

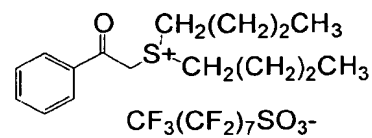
【化 4 6】



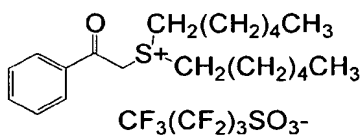
I-1



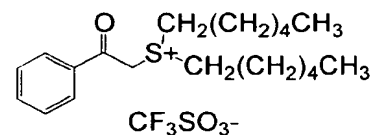
I-2



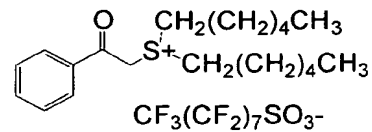
I-3



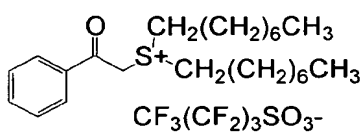
I-4



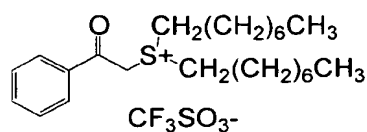
I-5



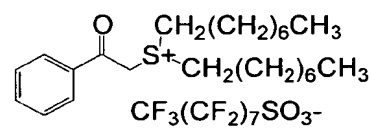
I-6



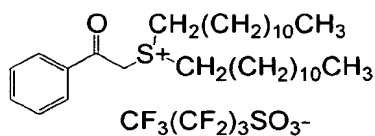
I-7



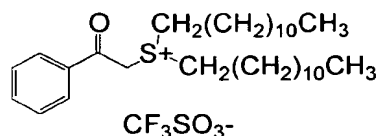
I-8



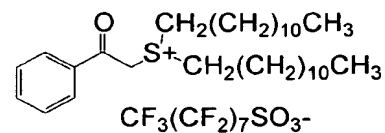
I-9



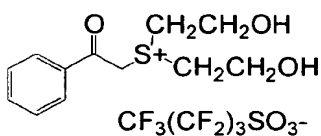
I-10



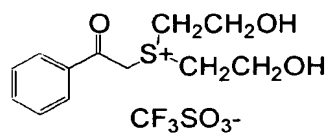
I-11



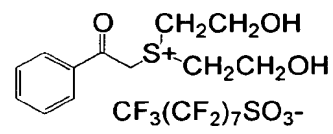
I-12



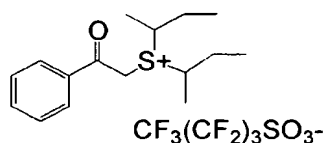
I-13



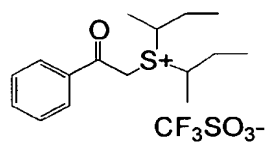
I-14



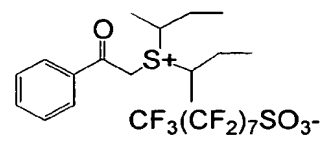
I-15



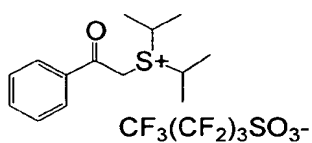
I-16



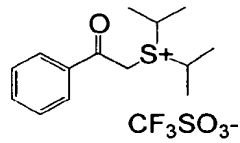
I-17



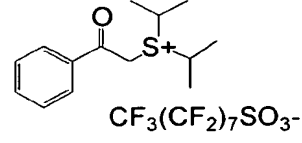
I-18



I-19



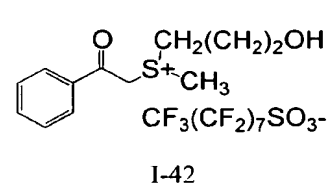
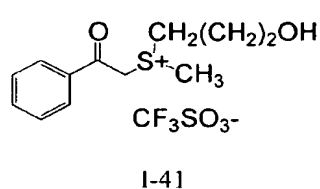
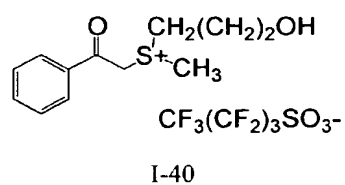
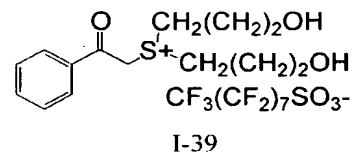
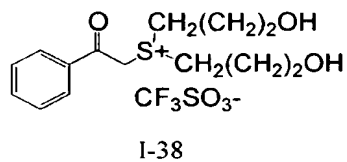
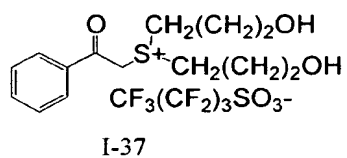
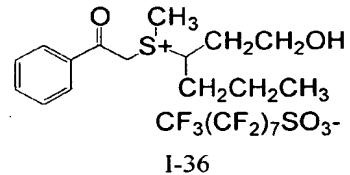
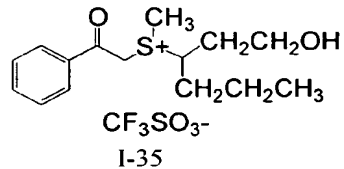
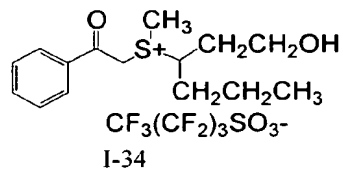
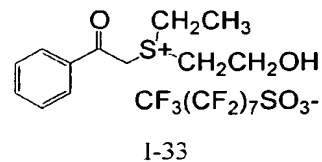
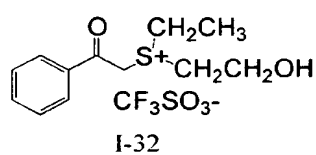
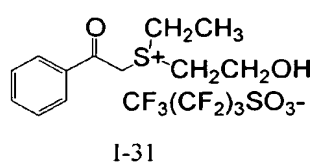
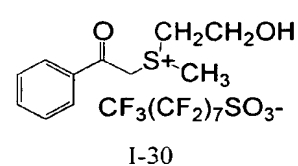
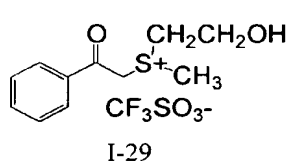
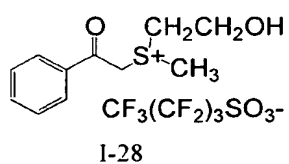
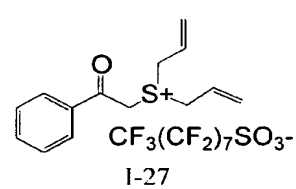
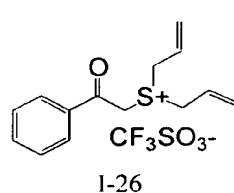
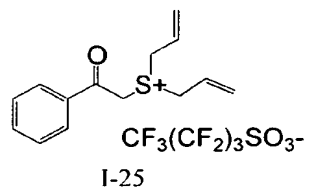
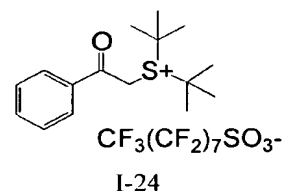
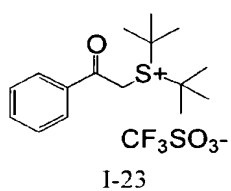
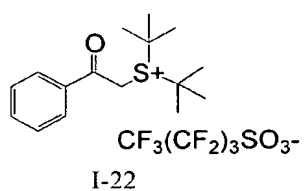
I-20



I-21

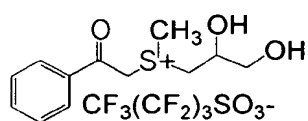
【 0 1 6 8 】

【化 4 7】

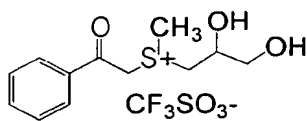


【0 1 6 9】

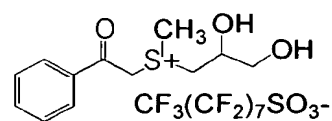
【化 48】



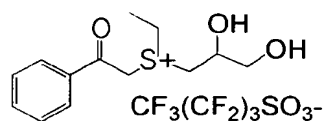
I-43



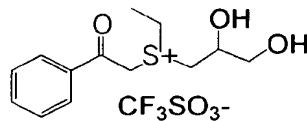
I-44



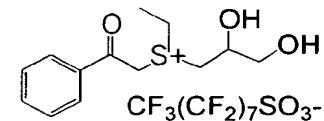
I-45



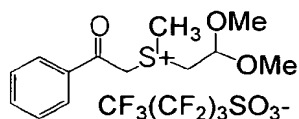
I-46



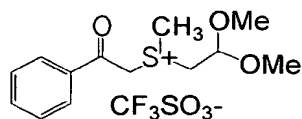
I-47



I-48



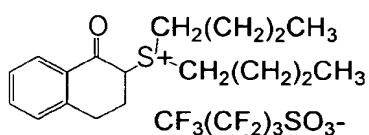
I-49



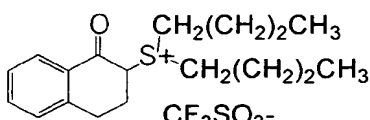
I-50



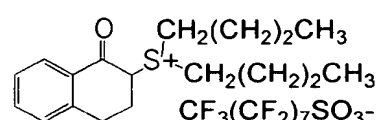
I-51



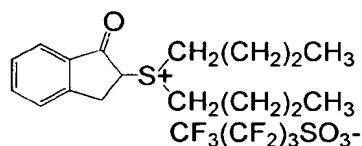
I-52



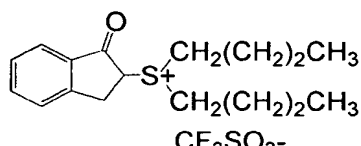
I-53



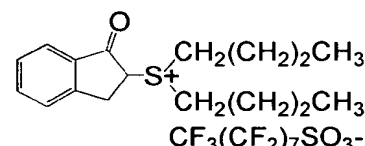
I-54



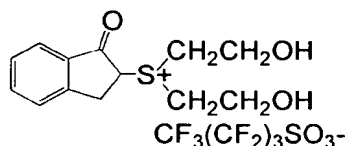
I-55



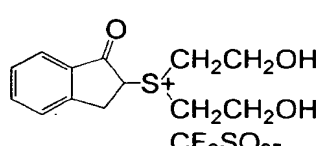
I-56



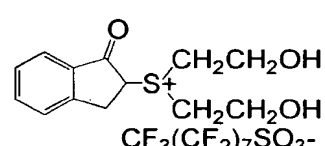
I-57



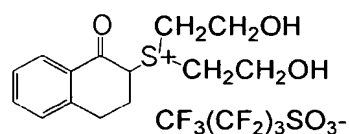
I-58



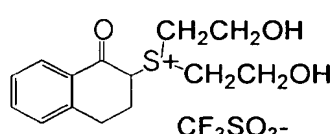
I-59



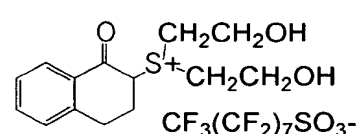
I-60



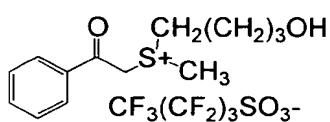
I-61



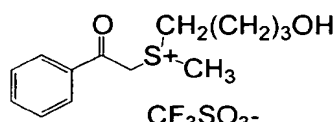
I-62



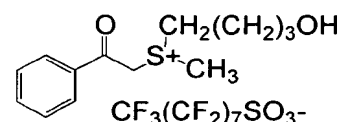
I-63



I-64



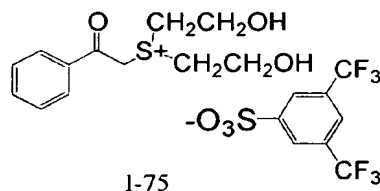
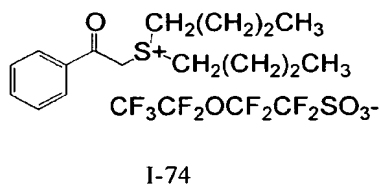
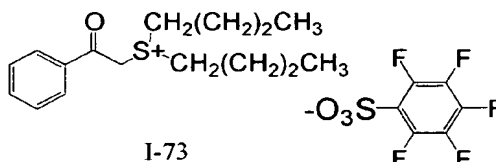
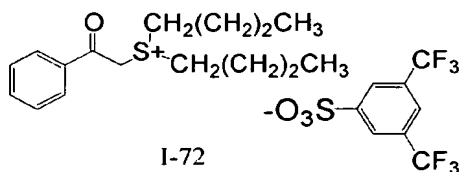
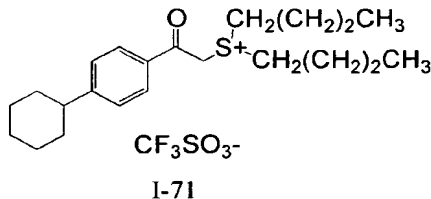
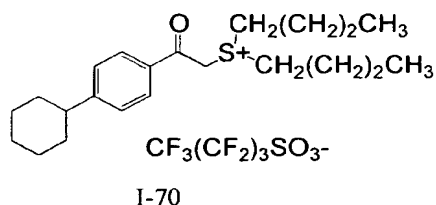
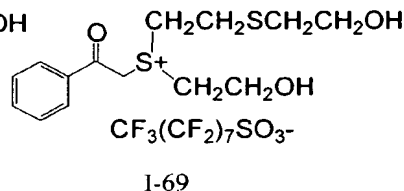
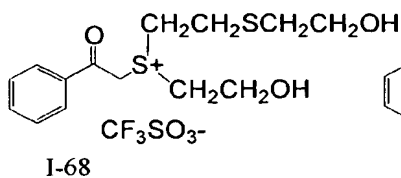
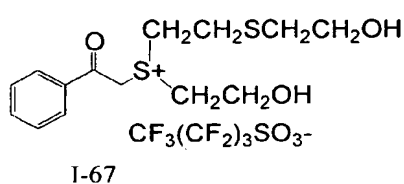
I-65



I-66

【0 1 7 0】

【化 4 9】



【0171】

本発明の組成物は、一般式（PAG1）、（PAG2）及び（PAG6）で表される化合物の少なくとも1種を含有することが好ましい。

本発明に於いては、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、前記一般式（PAG1）又は（PAG2）で表されるようなオニウム塩化合物と、それ以外の非オニウム塩化合物とを併用することが好ましい。

本発明に於いては、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、波長193nmの露光に対する透過率が異なる2種以上の化合物を併用することが好ましい。

本発明に於いては、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、活性光線又は放射線の照射により発生する酸の炭素鎖長が異なる2種以上の化合物を併用することが好ましい。

本発明に於いては、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、活性光線又は放射線の照射により発生する酸の強度が異なる2種以上の化合物を併用することが好ましい。

【0172】

上記一般式(PAG6)で表される酸発生剤の具体例において、(PAG6A-1)～(PAG6A-30)及び(PAG6B-1)～(PAG6B-12)がより好ましい。

【0173】

酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0174】

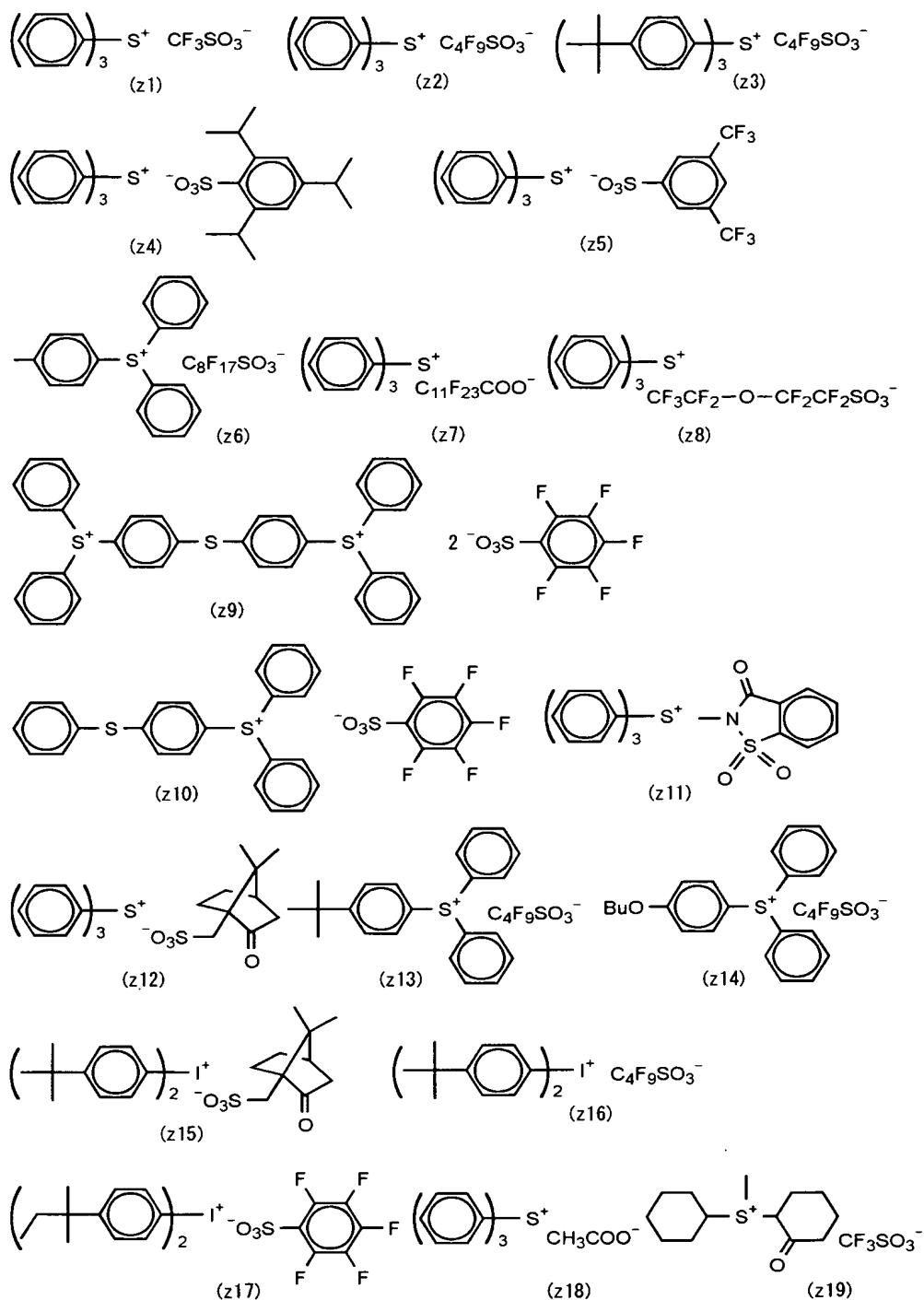
酸発生剤の本発明のポジ型レジスト組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは0.5～20質量%、更に好ましくは1～15質量%である。

【0175】

本発明に使用される酸発生剤の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

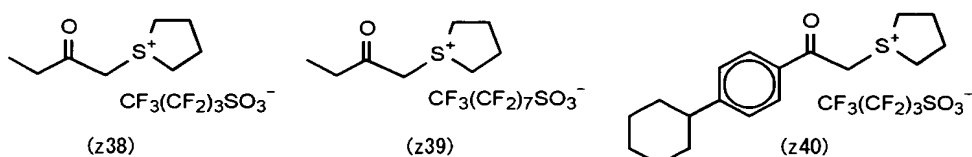
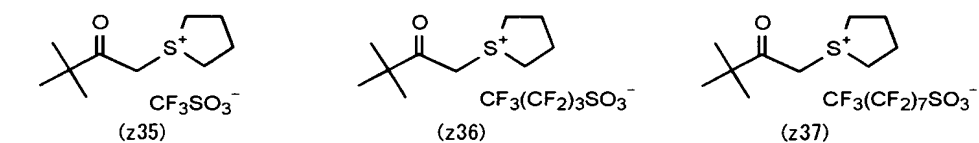
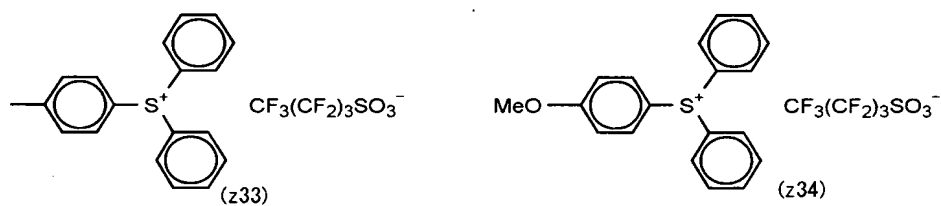
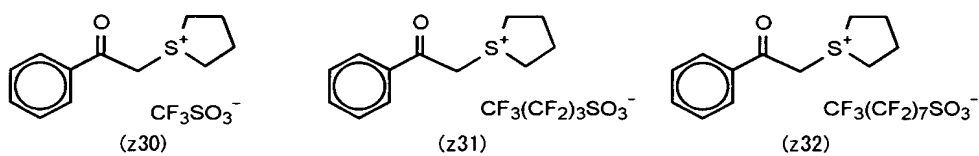
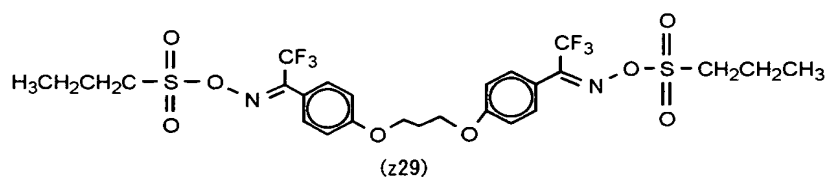
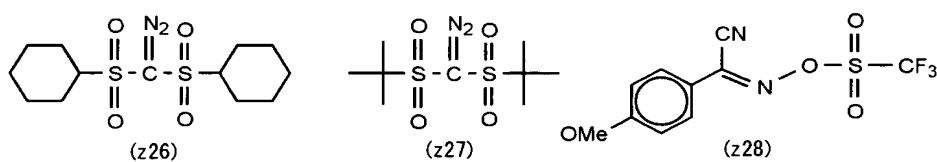
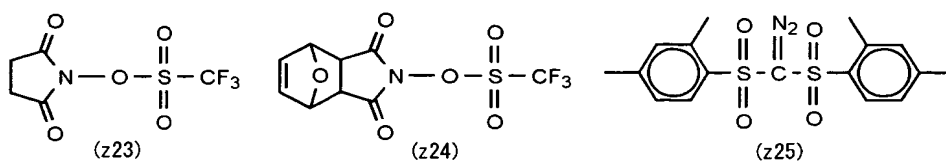
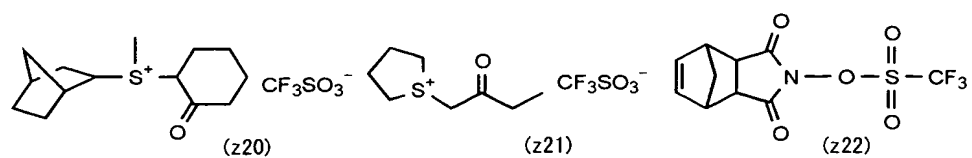
【0176】

【化50】



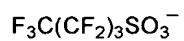
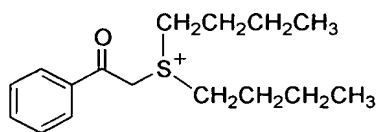
【0177】

【化 51】

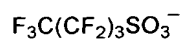
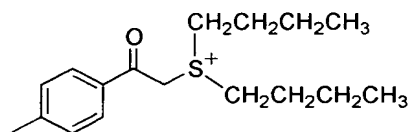


【0178】

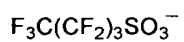
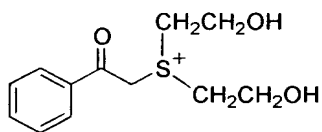
【化 5 2】



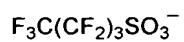
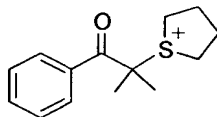
(z41)



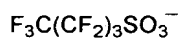
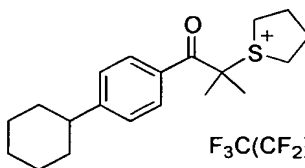
(z42)



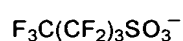
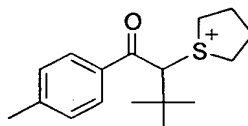
(z43)



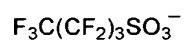
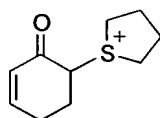
(z44)



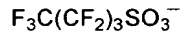
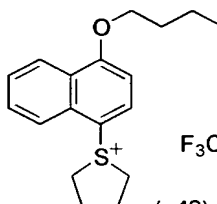
(z45)



(z46)



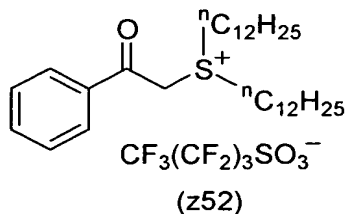
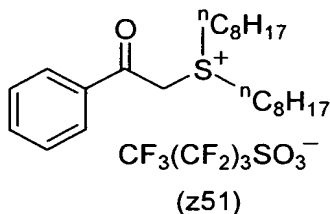
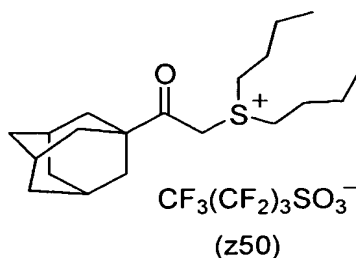
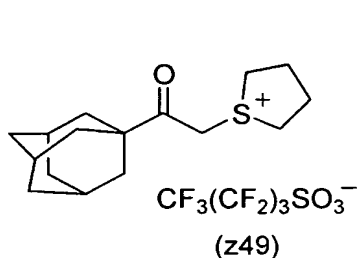
(z47)



(z48)

【0 1 7 9】

【化 53】



【0180】

本発明においては、化合物（B）が、パーフルオロブタンスルホン酸又はパーフルオロオクタンスルホン酸を発生する化合物であることが特に好ましい。

【0181】

〔3〕 溶剤（D成分）

本発明のレジスト組成物は、上述した各成分を溶剤に溶解させてなるものである。

溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、3-メトキシ-1-ブタノール、及びプロピレンカーボネート等の有機溶剤を挙げることができる。これら溶剤は、単独で使用しても複数を混合して使用してもよい。

【0182】

本発明においては、特に、プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、鎖状又は環状ケトン、乳酸アルキル、環状ラクトン、3-メトキシ-1-ブタノール、及びプロピレンカーボネートから選ばれる少なくとも2種を含有する混合溶剤を使用することが好ましい。

この特定の混合溶剤においては、各特定の溶剤を3質量%以上含有することが好ましい。

【0183】

〔4〕含窒素塩基性化合物

本発明のレジスト組成物は、更に、含窒素塩基性化合物を含有することが好ましい。

含窒素塩基性化合物としては、有機アミン、塩基性のアンモニウム塩、塩基性のスルホニウム塩などが用いられ、昇華やレジスト性能を劣化させないものであればよい。

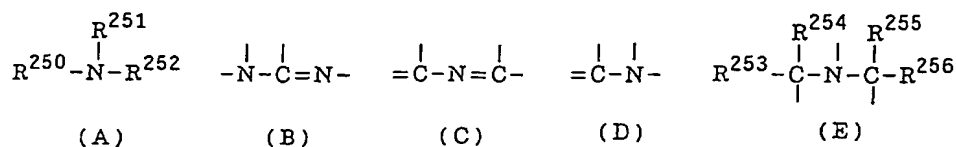
これらの含窒素塩基性化合物の中でも、有機アミンが画像性能が優れる点で好ましい。例えば特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特表平7-508840号、USP5525453号、USP5629134号、USP5667938号等に記載の塩基性化合物を用いることができる。

【0184】

含窒素塩基性化合物は、具体的には下記式(A)～(E)の構造を挙げることができる。

【0185】

【化 5 4】



【0 1 8 6】

ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 1～20 個のアルキル基、炭素数 1～20 個のアミノアルキル基、炭素数 1～20 個のヒドロキシアルキル基又は炭素数 6～20 個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 R^{251} と R^{252} は、互いに結合して環を形成してもよい。

R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、同一でも異なってもよく、炭素数 1～10 個のアルキル基を表す。

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物か、又は脂肪族 3 級アミンである。

【0 1 8 7】

含窒素塩基性化合物としては、好ましくは、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン類、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、アニリン類、ヒドロキシアルキルアニリン類、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピリジニウム p-トルエンスルホナート、2, 4, 6-トリメチルピリジニウム p-トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウム p-トルエンスルホナート、及びテトラブチルアンモニウムラクテート、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-i-オクチルアミン、トリス (エチルヘキシル) アミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン等が挙げられる。

これらの中でも、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ

[2. 2. 2] オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、4-ヒドロキシピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、アニリン類、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリー n-オクチルアミン、トリス(エチルヘキシル)アミン、トリドデシルアミン、N, N-ジ-ヒドロキシエチルアニリン、N-ヒドロキシエチル-N-エチルアニリン等の有機アミンが好ましい。

【0188】

酸発生剤と含窒素塩基性化合物とのポジ型レジスト組成物中の使用割合は、通常(酸発生剤)/(含窒素塩基性化合物)(モル比) = 2.5 ~ 300であり、好ましくは5.0 ~ 200、より好ましくは7.0 ~ 150である。

【0189】

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて、低分子酸分解性化合物、界面活性剤、現像液に対する溶解促進性化合物、ハレーション防止剤、可塑剤、光増感剤、界面活性剤、接着助剤、架橋剤、光塩基発生剤等を含むことができる。

【0190】

本発明のポジ型レジスト組成物は、必要に応じて、分子量が2000以下であって、酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する低分子酸分解性化合物や低分子脂環化合物を含むことができる。

例えばProc. SPIE, 2724, 355(1996)、特開平8-15865号、USP5310619号、USP-5372912号、J. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 10, No. 3, 511(1997))に記載されている酸分解性基を含む、コール酸誘導体、デヒドロコール酸誘導体、デオキシコール酸誘導体、リトコール酸誘導体、ウルソコール酸誘導体、アビエチン酸誘導体等の脂環族化合物、酸分解性基を含むナフタレン誘導体などの芳香族化合物を上記低分子酸分解性化合物として用いることができる。

さらに、特開平6-51519号記載の低分子の酸分解性溶解阻止化合物も220 nmの透過性を悪化させないレベルの添加範囲で用いることもできるし、1, 2-

ナフトキノンジアジト化合物も使用できる。

【0191】

低分子脂環化合物が有する脂環部分としては、先に一般式 (p I) ~ (p V I) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位について、脂環式炭化水素基の脂環式部分として例示した (1) ~ (50) を挙げることができる。これらの脂環部分は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 10)、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、アルコキシ基等を挙げることができる。

【0192】

本発明のレジスト組成物に上記低分子酸分解性溶解阻止化合物を使用する場合、その含有量はレジスト組成物の 100 質量部 (固形分) を基準として、通常 0.5 ~ 50 質量部の範囲で用いられ、好ましくは 0.5 ~ 40 質量部、更に好ましくは 0.5 ~ 30 質量部、特に好ましくは 0.5 ~ 20.0 質量部の範囲で使用される。

これらの低分子酸分解性溶解阻止化合物や低分子脂環化合物を添加すると、前記現像欠陥がさらに改良されるばかりか耐ドライエッチング性が改良される。

【0193】

本発明で利用できる現像液に対する溶解促進性化合物の例としては、例えば特開平 3-206458 号記載のフェノール性水酸基を 2 個以上含有する化合物、1-ナフトールなどのナフトール類又はカルボキシ基を 1 個以上有する化合物、カルボン酸無水物、スルホンアミド化合物やスルホニルイミド化合物などの分子量 1000 以下の低分子化合物等を挙げることができる。

これらの溶解促進性化合物の配合量としては、組成物全質量 (固形分) に対して、好ましくは 30 質量% 以下、より好ましくは 20 質量% 以下である。

【0194】

好適なハレーション防止剤としては、照射する放射線を効率よく吸収する化合物が好ましく、フルオレン、9-フルオレノン、ベンゾフェノンのような置換ベンゼン類; アントラセン、アントラセン-9-メタノール、アントラセン-9-カルボキシエチル、フェナントレン、ペリレン、アジレンのような多環式芳香族

化合物などが挙げられる。なかでも、多環式芳香族化合物が特に好ましい。これらのハレーション防止剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0195】

また露光による酸発生率を向上させるために、光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤として、ベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、ピレン、フェノチアジン、ベンジル、ベンゾフラビン、アセトフェノン、フェナントレン、ベンゾキノン、アントラキノン、1, 2-ナフトキノン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの光増感剤は前記ハレーション防止剤としても使用可能である。

【0196】

本発明のポジ型レジスト組成物は、界面活性剤、特にフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤）のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明のポジ型レジスト組成物がフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することにより、250 nm以下、特に220 nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップ EF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラード FC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファック F171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロン S-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾル S-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマー KP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0197】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開 2002-90991 号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販の界面活性剤として、メガファック F178、F-470、F-

473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

【0198】

界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

【0199】

《使用方法》

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記の成分を溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。

すなわち、上記ポジ型レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布する。

塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像する。このようにすると、良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは200nm以下の波長の遠紫外線であり、具体的には、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、放射線、電子線、X線、イオンビーム等が挙げられる。

【0200】

熱フローにより所望のサイズのパターンを得る方法としては、半導体基板上ま

たは半導体基板上に無機膜もしくは有機膜による反射防止膜を形成した基板上に、本発明のレジスト組成物によりレジスト膜を形成した後、200nm以下の波長の遠紫外線（好ましくはArFエキシマレーザー光）、放射線、電子線、X線、イオンビームによりパターン露光、加熱処理、現像処理を順次行い所望よりやや大きなコンタクトホールパターン（例えば直径90～150nm）を形成し、この半導体基板を例えば120℃～200℃で30～120秒加熱し、レジストパターンを熱フローさせることで所望のサイズのコンタクトホールパターンを形成することができる。例えば、直径150nmのパターンから熱フローにより直径80nmのパターンを得ることができる。

【0201】

現像工程では、現像液を次のように用いる。ポジ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液（通常0.1～10質量%）を使用することができる。

さらに、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0202】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。以下の合成例において、複数使用の溶剤の比は質量比、モノマー比、ポリマー組成比はモル比である。

【0203】

合成例（1）樹脂（1-1）の合成

2-エチル-2-アダマンチルアクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマン

タンアクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレートを40/20/40の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を1mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて80℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40の混合溶液50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン/酢酸エチル=10/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂(1-1)を回収した。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比は $a/b/c=36/22/42$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は7900、分散度は2.2であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(7-1)のガラス転移点は83℃であった。

【0204】

合成例(2) 樹脂(1-2)の合成

樹脂(1-1)10gをテトラヒドロフラン90mLに溶解し、攪拌しながら、この溶液にヘキサン80mLを加えた。析出した白色固体を濾取し、目的物である樹脂(1-2)を回収した。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比は $a/b/c=35/23/42$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は11540、分散度は1.5であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(1-2)のガラス転移点は141℃であった。

【0205】

合成例(3) 樹脂(2-1)の合成

合成例(1)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(2-1)を得た。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比は $a/b/c=39/20/41$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は9070、分散度は2.0であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(2-1)

) のガラス転移点は 126°C であった。

【0206】

合成例 (4) 樹脂 (2-2) の合成

合成例 (3) で得られた樹脂 (2-1) を合成例 (2) と同様の方法で更に溶剤分画を行い、目的物である樹脂 (2-2) を得た。

^{13}C NMR から求めたポリマー組成比は $a/b/c = 39/20/41$ あった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 10410 、分散度は 1.7 であった。また、DSC 測定を行った結果、樹脂 (2-2) のガラス転移点は 155°C であった。

【0207】

合成例 (5) 樹脂 (2-3) の合成

2-アダマンチル-2-プロピルアクリレート、ジヒドロキシアダマンタンアクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレートを $40/20/40$ の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル $= 60/40$ に溶解し、固形分濃度 22% の溶液 450 g を調製した。この溶液に和光純薬製 V-601 を $5\text{ mol}\%$ 加え、これを窒素雰囲気下、6 時間かけて 80°C に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル $= 60/40$ の混合溶液 50 g に滴下した。滴下終了後、反応液を 2 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン/酢酸エチル $= 9/1$ の混合溶媒 5 L に晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂 (2-3) を回収した。

^{13}C NMR から求めたポリマー組成比は $a/b/c = 39/21/40$ あった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 4860 、分散度は 1.7 であった。また、DSC 測定を行った結果、樹脂 (2-3) のガラス転移点は 113°C であった。

【0208】

合成例 (6) 樹脂 (3-1) の合成

2-ノルボルニル-2-プロピルメタクリレート、3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンタンメタクリレート、アダマンタンラクトンアクリレートを $40/2$

0/40の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノメチルエーテル＝60/40に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を1mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて100℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノメチルエーテル＝60/40の混合溶液50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン／酢酸エチル＝9/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂(3-1)を回収した。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比は $a/b/c = 43/19/38$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は9200、分散度は2.1であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(3-1)のガラス転移点は148℃であった。

【0209】

合成例(7) 樹脂(4-1)の合成

合成例(1)と同様の方法で重合を行い、樹脂(4)を合成し、得られた樹脂(4)を合成例(2)と同様の方法で更に溶剤分画を行い、目的物である樹脂(4-1)を得た。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比は $a/b/c = 44/20/36$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は11390、分散度は1.6であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(4-1)のガラス転移点は151℃であった。

【0210】

合成例(8) 樹脂(5-1)の合成

合成例(1)と同様の方法で重合を行い、樹脂(5)を合成し、得られた樹脂(5)を合成例(2)と同様の方法で更に溶剤分画を行い、目的物である樹脂(5-1)を得た。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比は $a/b/c = 37/23/40$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は12

220、分散度は1.7であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(5-1)のガラス転移点は138℃であった。

【0211】

合成例(9)樹脂(6-1)の合成

合成例(6)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(6-1)を得た。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比は $a/b/c = 38/22/40$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は8330、分散度は2.1であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(6-1)のガラス転移点は131℃であった。

【0212】

合成例(10)樹脂(7-1)の合成

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレートを40/20/40の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を8mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて100℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40の混合溶液50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン/酢酸エチル=9/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂(7-1)を回収した。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比は $a/b/c = 39/22/39$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は5190、分散度は1.8であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(7-1)のガラス転移点は152℃であった。

【0213】

合成例(11)樹脂(7-2)の合成

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、ジヒドロキシアダマンタン

メタクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレートを40/20/40の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/3-メトキシ-1-ブタノール=60/40に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を8mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて120℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/3-メトキシ-1-ブタノール=60/40の混合溶液50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン/酢酸エチル=9/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂(7-2)を回収した。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比は $a/b/c=36/23/41$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は3270、分散度は1.5であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(7-2)のガラス転移点は119℃であった。

【0214】

合成例(12)樹脂(7-3)の合成

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレートを40/20/40の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/3-メトキシ-1-ブタノール=60/40に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を6mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて120℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/3-メトキシ-1-ブタノール=60/40の混合溶液50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン/酢酸エチル=9/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂(7-3)を回収した。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比は $a/b/c=36/23/41$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は4100、分散度は1.6であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(7-3)のガラス転移点は139℃であった。

【0215】

合成例(13) 樹脂(8-1)の合成

合成例(6)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(8-1)を得た。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比は $a/b/c = 37/22/41$ あった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 7760、分散度は 2.3 であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(8-1)のガラス転移点は 133°C であった。

【0216】

合成例(14) 樹脂(9-1)の合成

合成例(6)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(9-1)を得た。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比は $a/b/c = 35/27/28$ あった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 9910、分散度は 2.2 であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(9-1)のガラス転移点は 122°C であった。

【0217】

合成例(15) 樹脂(10-1)の合成

合成例(10)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(8-1)を得た。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比は $a/b/c/d = 30/22/39/9$ あった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 5840、分散度は 1.7 であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(7-1)のガラス転移点は 152°C であった。

【0218】

合成例(16) 樹脂(10-2)の合成

合成例(12)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(10-2)を得た。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比は $a/b/c/d = 30/22/39/$

9 あった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 3890、分散度は 1.6 であった。また、DSC 測定を行った結果、樹脂 (10-2) のガラス転移点は 134℃ であった。

【0219】

合成例 (17) 樹脂 (11-1) の合成

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、2-アダマンチル-2-プロピルアクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレート、ノルボルナラクトンアクリレートを 20/20/20/40 の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40 に溶解し、固形分濃度 22% の溶液 450 g を調製した。この溶液に和光純薬製 V-601 を 9 mol% 加え、これを窒素雰囲気下、6 時間かけて 80℃ に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40 の混合溶液 50 g に滴下した。滴下終了後、反応液を 2 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン/酢酸エチル=9/1 の混合溶媒 5 L に晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂 (11-1) を回収した。

^{13}C NMR から求めたポリマー組成比は $a/b/c/d = 20/20/21/39$ あった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 7980、分散度は 2.3 であった。また、DSC 測定を行った結果、樹脂 (11-1) のガラス転移点は 155℃ であった。

【0220】

合成例 (18) 樹脂 (11-2) の合成

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、2-アダマンチル-2-プロピルアクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレート、ノルボルナラクトンアクリレートを 20/20/20/40 の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40 に溶解し、固形分濃度 22% の溶液 450 g を調製した。この溶液に和光純薬製 V-601 を 5 mol% 加え、これを窒素雰囲気下、6 時間かけて 80℃ に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロ

ピレングリコールモノメチルエーテル＝60／40の混合溶液50 gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン／酢酸エチル＝9／1の混合溶媒5 Lに晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂（11-2）を回収した。

^{13}C NMR から求めたポリマー組成比は $a/b/c/d = 20/20/21/39$ あった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は9370、分散度は2.2であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂（11-2）のガラス転移点は161℃であった。

【0221】

合成例（19）樹脂（12-1）の合成

ヒドロキシテトラスクロドデカニルカルボン酸 t-ブチルエステルのアクリル酸エステル、ヒドロキシテトラスクロドデカニルカルボン酸のメタクリル酸エステル、ノルボルナンラクトンアクリレートとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノメチルエーテル＝60／40に溶解し、固形分濃度22%の溶液450 gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を2.5 mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて80℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノメチルエーテル＝60／40の混合溶液50 gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン／酢酸エチル＝9／1の混合溶媒5 Lに晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂（12-1）を回収した。

^{13}C NMR から求めたポリマー組成比は $a/b/c = 45/7/48$ あった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は10370、分散度は2.2であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂（11-2）のガラス転移点は136℃であった。

【0222】

合成例（20）樹脂（13-1）の合成

合成例（6）と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂（13-1）を得た。

^{13}C NMR から求めたポリマー組成比は $a/b/c = 45/28/27$ あった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 10180、分散度は 2.3 であった。また、DSC 測定を行った結果、樹脂 (13-1) のガラス転移点は 144°C であった。

【0223】

合成例 (21) 樹脂 (14-1) の合成

合成例 (6) と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂 (14-1) を得た。

^{13}C NMR から求めたポリマー組成比は $a/b/c/d = 37/19/2/42$ あった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 8350、分散度は 2.1 であった。また、DSC 測定を行った結果、樹脂 (14-1) のガラス転移点は 156°C であった。

【0224】

合成例 (22) 樹脂 (14-2) の合成

合成例 (6) と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂 (14-2) を得た。

^{13}C NMR から求めたポリマー組成比は $a/b/c/d = 35/19/5/41$ あった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 7630、分散度は 2.0 であった。また、DSC 測定を行った結果、樹脂 (14-2) のガラス転移点は 139°C であった。

【0225】

合成例 (23) 樹脂 (15-1) の合成

合成例 (6) と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂 (15-1) を得た。

^{13}C NMR から求めたポリマー組成比は $a/b/c/d = 39/16/40/5$ あった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 8670、分散度は 2.2 であった。また、DSC 測定を行った結果、樹脂 (15-1) のガラス転移点は 147°C であった。

【0226】

合成例 (24) 樹脂 (16-1) の合成

合成例 (6) と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂 (16-1) を得た。

^{13}C NMR から求めたポリマー組成比は $a/b/c/d = 37/19/39/5$ あった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 7560、分散度 1.9 であった。また、DSC 測定を行った結果、樹脂 (16-1) のガラス転移点は 139°C であった。

【0227】

合成例 (25) 樹脂 (17-1) の合成

合成例 (1) と同様の方法で重合を行い、樹脂 (17) を合成し、得られた樹脂 (17) を合成例 (2) と同様の方法で更に溶剤分画を行い、目的物である樹脂 (17-1) を得た。

^{13}C NMR から求めたポリマー組成比は $a/b/c/d = 35/19/36/10$ あった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 10150、分散度は 1.8 であった。また、DSC 測定を行った結果、樹脂 (17-1) のガラス転移点は 153°C であった。

【0228】

合成例 (26) 樹脂 (18-1) の合成

合成例 (1) と同様の方法で重合を行い、樹脂 (18) を合成し、得られた樹脂 (18) を合成例 (2) と同様の方法で更に溶剤分画を行い、目的物である樹脂 (18-1) を得た。

^{13}C NMR から求めたポリマー組成比は $a/b/c/d = 35/8/29/28$ あった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 10650、分散度は 1.6 であった。また、DSC 測定を行った結果、樹脂 (18-1) のガラス転移点は 149°C であった。

【0229】

合成例 (27) 樹脂 (7-4) の合成

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレートを 35/45/20 の割合

で仕込み、THF 溶媒に溶解し、固形分濃度 22% の溶液 450 g を調製した。この溶液に和光純薬製 V-601 を 9 mol% 加え、これを窒素雰囲気下、6 時間かけて 65℃ に加熱した THF 溶媒 50 g に滴下した。滴下終了後、反応液を 2 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘプタン/酢酸エチル = 9/1 の混合溶媒 5 L に晶析、析出した白色粉体を濾取目的物である樹脂 (7-4) を回収した。

NMR から求めたポリマー組成比は 35/44/21 あった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 7700、分散度は 1.95 であった。得られた樹脂 (7-4) のガラス転移点温度は 168℃ であった。

【0230】

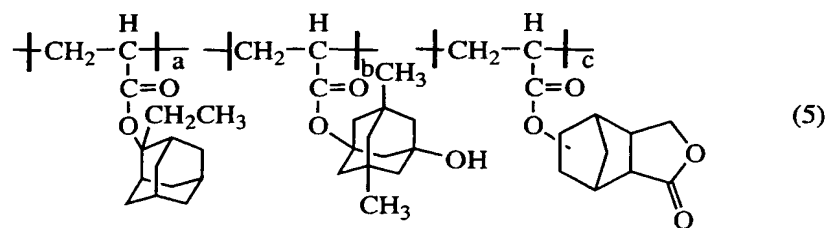
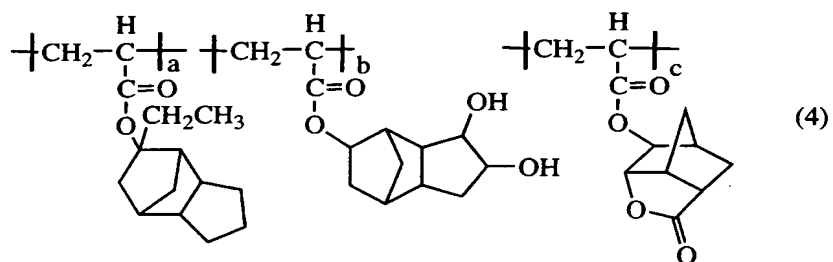
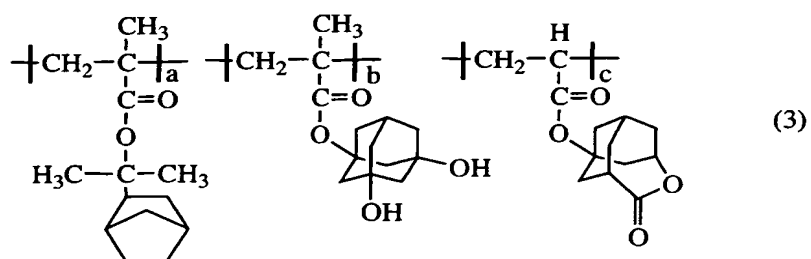
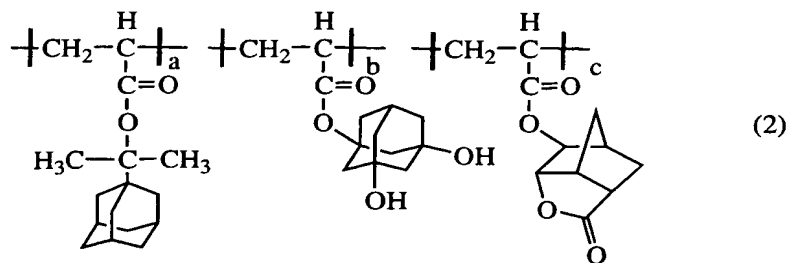
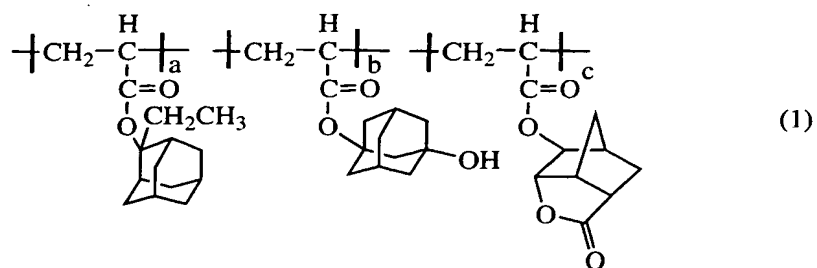
合成例 (28) 樹脂 (7-5) の合成

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレートを 35/45/20 の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル = 7/3 混合溶媒に溶解し、固形分濃度 22% の溶液 450 g を調製した。この溶液に和光純薬製 V-601 を 8 mol% 加え、これを窒素雰囲気下、6 時間かけて 80℃ に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル = 7/3 混合溶媒 50 g に滴下した。滴下終了後、反応液を 2 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘプタン/酢酸エチル = 9/1 の混合溶媒 5 L に晶析、析出した白色粉体を濾取目的物である樹脂 (7-5) を回収した。

NMR から求めたポリマー組成比は 35/44/21 あった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 8500、分散度は 1.98 であった。得られた樹脂 (7-5) のガラス転移点温度は 183℃ であった。

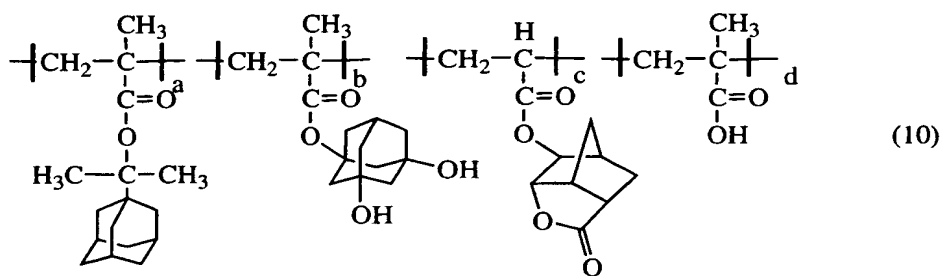
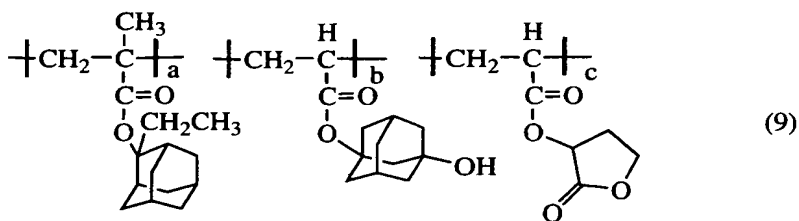
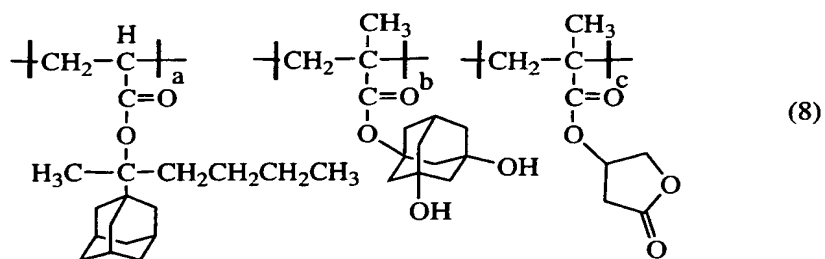
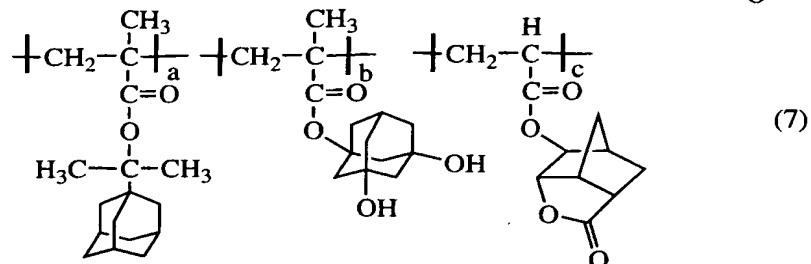
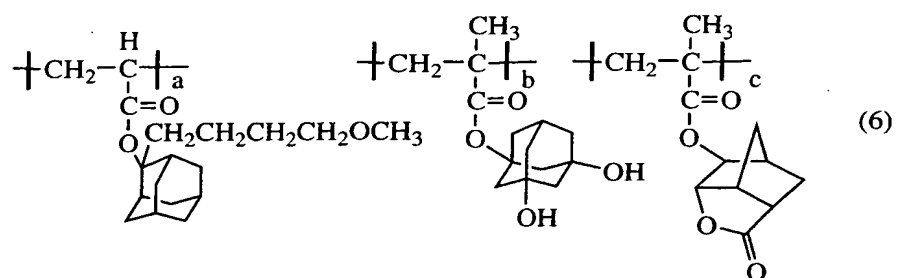
【0231】

【化 5 5】



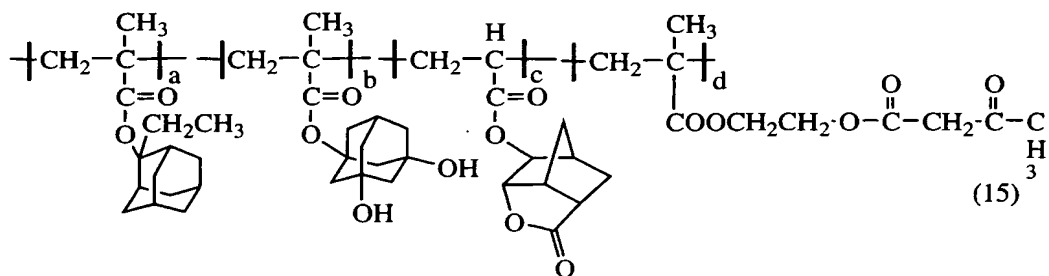
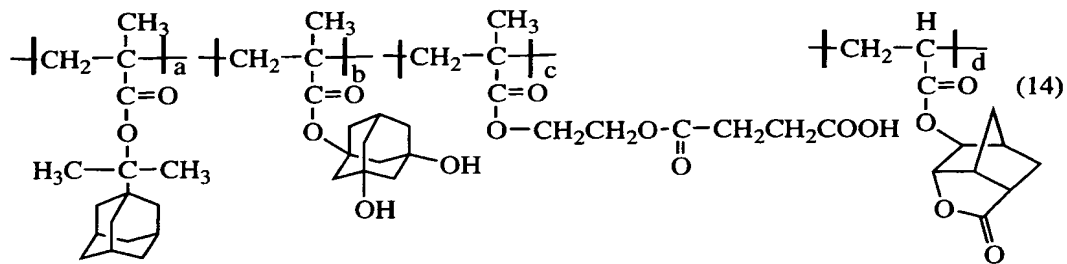
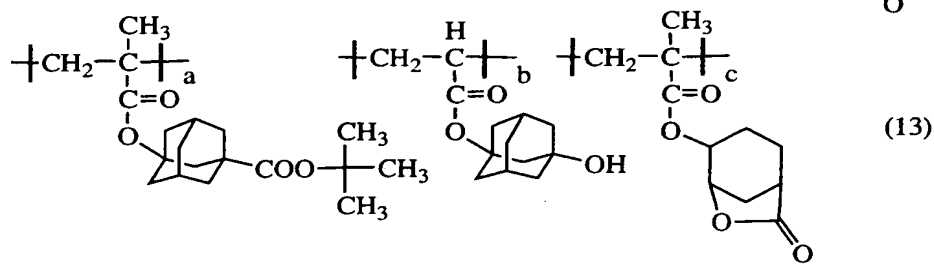
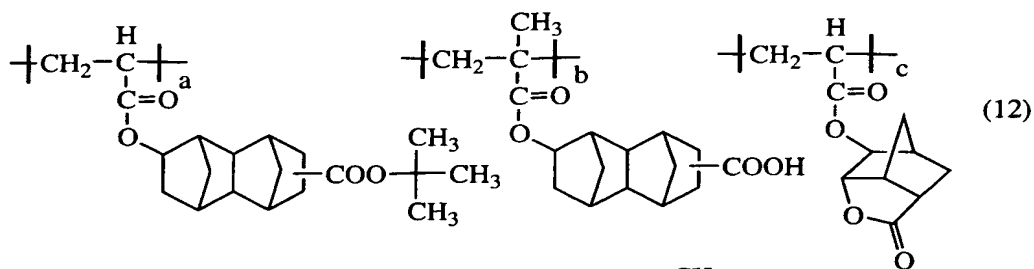
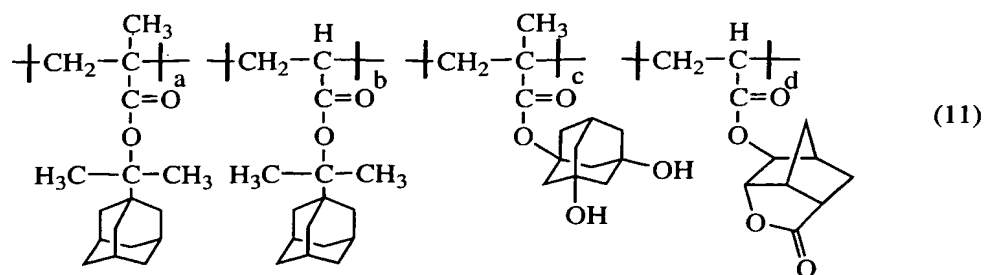
【 0 2 3 2 】

【化 5 6】



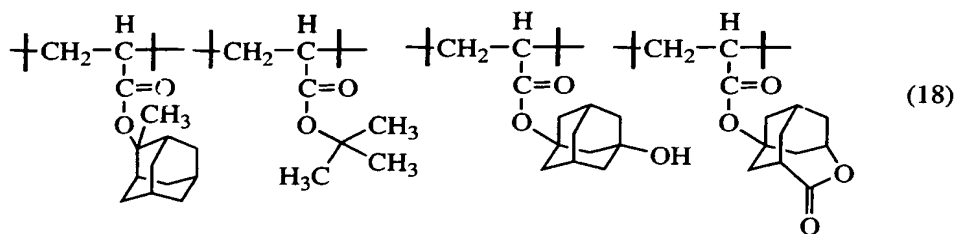
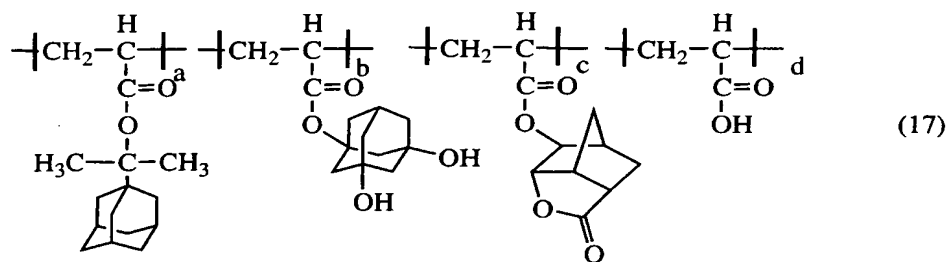
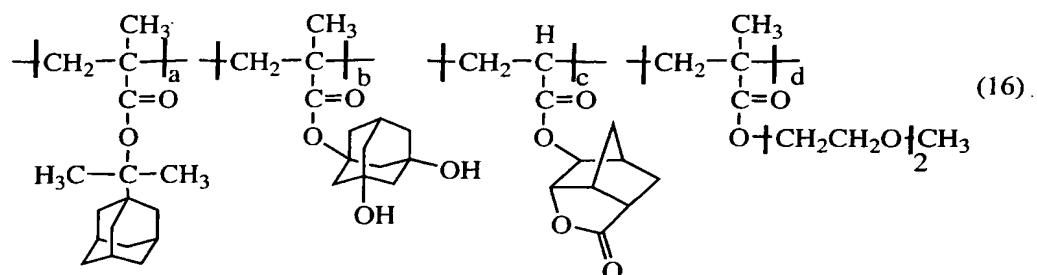
【 0 2 3 3 】

【化 57】



【0234】

【化 58】



【0235】

【表 1】

表 1

樹脂 番号	構造 式	組成比				Tg (°C)	分子量	分散度
		a	b	c	d			
1-1	1	36	22	42		83	7900	2.2
1-2	1	35	23	42		141	11540	1.5
2-1	2	39	20	41		126	9070	2.0
2-2	2	39	20	41		155	10410	1.7
2-3	2	39	20	41		113	4860	1.7
3-1	3	43	19	38		148	9200	2.1
4-1	4	44	20	36		151	11390	1.6
5-1	5	37	23	40		138	12220	1.7
6-1	6	38	22	40		131	8330	2.1
7-1	7	39	22	39		152	5190	1.8
7-2	7	36	23	41		119	3270	1.5
7-3	7	36	23	41		139	4100	1.6
7-4	7	35	21	44		168	7700	2.0
7-5	7	35	21	44		183	8500	2.0
8-1	8	37	22	41		133	7760	2.3
9-1	9	35	32	33		122	9910	2.2
10-1	10	30	22	39	9	152	5840	1.7
10-2	10	30	22	39	9	134	3890	1.6
11-1	11	20	20	21	39	155	7980	2.3
11-2	11	20	20	21	39	161	9370	2.2
12-1	12	45	7	48		136	10370	2.2
13-1	13	45	27	28		144	10180	2.3
14-1	14	37	19	2	42	156	8350	2.1
14-2	14	35	19	5	41	139	7630	2.0
15-1	15	39	16	5	40	147	8670	2.2
16-1	16	37	19	39	5	139	7560	1.9
17-1	17	35	19	36	10	153	10150	1.8
18-1	18	35	8	29	28	149	10650	1.6

【0236】

〔実施例 1〕

50質量部の合成例1-1のポリマーと65質量部の合成例11-2のポリマー、4.0質量部の光酸発生剤PAG1-12、0.2質量部の添加剤N-1、0.7質量部の界面活性剤W-1、460質量部のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、300質量部のシクロヘキサノンとを混合し十分攪拌して溶解させた後、0.1 μ mのフィルターにて濾過しレジスト溶液を調製した。

BareSi基板に反射防止膜としてARC29A（日産化学製）をスピン塗布し205℃のホットプレートでプロキシミティーバークを60秒行い、78nmのA

RC29aの膜を基板上に形成した。この基板に上記で調整したレジスト溶液をスピン塗布し120℃のホットプレートでプロキシミティベークを90秒行い、300nmのレジスト膜を形成した。このウエハーをNA0.60のArFマイクロステッパーを用い露光量を変えながらした直後に120℃のホットプレートでプロキシミティベークを90秒行い、引き続いて2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサドの水溶液で60秒間現像、純水で15秒間リンスを行った後基板をスピン乾燥してレジストパターンを形成した(基板A)。基板Aと同様にしてレジストパターンを形成した基板を作成し、基板を150℃~180℃のホットプレートでプロキシミティベーク(フローベーク)を90秒行った(基板B)。基板Aで150nmのコンタクトホールが所望のサイズに形成する露光量を求め、その露光量でフローベーク温度が170℃である基板Bの150nmのコンタクトホールを観察したところ、ホール径が140nm以下となっていた。

【0237】

〔実施例2~21〕

表2に示す実施例2~21の組成についても、実施例1と同様な評価を行った。結果を表3に示す。全てのレジストがフローベーク温度180℃以下でホール径が5nm以上小さくなっており、サーマルフロー適性が確認できた。

【0238】

〔比較例1及び2〕

表2における比較例1及び2の組成についても、実施例1と同様に評価を行った。結果を表3に示す。フローベークが180℃でもホール径が5nm以上小さくならず、実用的なサーマルフロー適性が見られなかった。

【0239】

【表 2】

表2	樹脂A		樹脂B		樹脂C		光酸発生剤		添加剤		界面活性剤		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
実施例1	1-1	35.0	11-2	65.0			PAG1-12	4.0	N-1	0.20	W-1	0.7	SL-1 SL-5	480 300
実施例2	1-2	40.0	7-2	60.0			PAG2-21	3.0	N-2 /N-3	0.10 /0.20	W-2	0.9	SL-1 SL-2	480 320
実施例3	2-3	50.0	7-1	50.0			z45	5.0	N-2	0.25	W-3	0.8	SL-1 SL-3	760 400
実施例4	3-1	55.0	9-1	45.0			PAG1-12/PAG2-25	3.0/0.4	N-4	0.22	W-1	1.0	SL-1 SL-4	785 16
実施例5	4-1	30.0	7-2	70.0			PAG2-21/I-19	2.0/4.0	N-5	0.24	W-2	0.9	SL-1 SL-5	480 300
実施例6	5-1	90.0	1-1	10.0			PAG2-21/I-18/z46	1.3/3.0/2.0	N-6	0.15	W-3	0.9	SL-1 SL-2	490 320
実施例7	6-1	85.0	12-1	15.0			PAG2-21/PAG2-25 /I-19	1.8/0.75/4.0	N-7	0.21	W-1	0.7	SL-1 SL-5	460 300
実施例8	7-1	10.0	7-3	90.0			PAG1-12/PAG2-25	3.5/0.5	N-8	0.27	W-2	0.9	SL-1 SL-2	480 320
実施例9	7-1	70.0	9-1	30.0			PAG2-21/I-19	1.5/6.0	N-3	0.24	W-3	1.0	SL-1 SL-3	760 400
実施例10	7-3	80.0	10-2	20.0			PAG2-21	2.8	N-4	0.20	W-1	0.7	SL-1 SL-4	785 16
実施例11	7-2	40.0	11-2	60.0			PAG2-21	3.0	N-5	0.19	W-2	0.7	SL-1 SL-4	785 16
実施例12	7-2	75.0	13-1	25.0			PAG2-21/I-19	2.0/5.5	N-8	0.15	W-3	1.0	SL-1 SL-2	490 320
実施例13	7-3	80.0	9-1	20.0			z33	2.6	N-1	0.11	W-1	0.7	SL-1 SL-4	785 16
実施例14	7-2	55.0	16-1	45.0			PAG2-17/PAG2-21	1.0/2.5	N-2	0.14	W-2	0.7	SL-1 SL-5	460 300
実施例15	7-2	80.0	18-1	10.0	9-1	10.0	z34	2.8	N-4 /N-1	0.05 /0.10	W-3	0.8	SL-1 SL-5	460 300
実施例16	8-1	65.0	14-2	35.0			z33/z40	2.2/4.0	N-5	0.25	W-1	0.7	SL-1 SL-3	760 400
実施例17	9-1	70.0	14-1	30.0			z13/z36	2.0/4.0	N-6	0.20	W-2	0.8	SL-1 SL-2	490 320
実施例18	9-1	70.0	15-1	30.0			z33/z44/z12	2.5/4.5/0.5	N-7	0.19	W-3	0.9	SL-1 SL-3	760 400
実施例19	9-1	85.0	17-1	15.0			z9/z33/z36	0.5/2.0/5.0	N-6	0.23	W-1	0.9	SL-1 SL-2	490 320
実施例20	10-1	10.0	10-2	90.0			z30/z33	4.0/2.0	N-1	0.18	W-2	0.7	SL-1 SL-2	490 320
実施例21	12-1	40.0	15-1	40.0	1-1	20.0	z33	3.0	N-2	0.15	W-3	1.0	SL-1 SL-3	760 400
比較例1	7-5	100.0					PAG2-21	2.5	N-1	0.20	W-1	0.7	SL-1 SL-5	460 300
比較例2	7-3	50.0	7-4	50.0			PAG2-21	3.0	N-5	0.20	W-1	0.7	SL-1 SL-2	490 320

【0240】

尚、上記実施例1～21及び比較例1及び2におけるフロー開始温度及びフロー量を以下のように評価し、結果を表3に示した。

【0241】

〔フロー開始温度〕

◎：160℃未満

○：160℃以上180℃未満

×：180℃以上

〔フロー量〕

フロー開始温度+5℃における150nmコンタクトホールのフロー量

○：5nm以上

×：5nm未満

【0242】

光酸発生剤は、先に例示した化合物である。

〔塩基性化合物〕

- N-1：1，5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン
N-2：1，8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン
N-3：4-ジメチルアミノピリジン
N-4：トリフェニルイミダゾール
N-5：2，6-ジイソプロピルアニリン
N-6：トリブチルアミン
N-7：N，N-ジブチルアニリン
N-8：N，N-ジエターノールアニリン

〔界面活性剤〕

- W-1：メガファック F 1 7 6 （大日本インキ化学工業（株）製）
W-2：メガファック R 0 8 （大日本インキ化学工業（株）製）
W-3：トロイゾル S-3 6 6 （トロイケミカル（株）製）

〔溶剤〕

- SL-1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
SL-2：プロピレングリコールモノメチルエーテル
SL-3：3-メトキシ-1-ブタノール
SL-4：プロピレンカーボネート
SL-5：シクロヘキサノン

【0243】

【表 3】

表3

	フロー開始温度	フロー量
実施例1	○	○
実施例2	◎	○
実施例3	○	○
実施例4	○	○
実施例5	◎	○
実施例6	○	○
実施例7	○	○
実施例8	○	○
実施例9	○	○
実施例10	○	○
実施例11	○	○
実施例12	◎	○
実施例13	○	○
実施例14	◎	○
実施例15	◎	○
実施例16	○	○
実施例17	◎	○
実施例18	○	○
実施例19	○	○
実施例20	◎	○
実施例21	○	○
比較例1	×	×
比較例2	×	×

【0244】

表3の結果より、本発明の組成物が優れたサーマルフロー適性を有することがわかる。

【0245】

【発明の効果】

本発明により、ArF露光によるパターン形成においても、サーマルフロー適性に優れたポジ型レジスト組成物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 露光波長が 2 0 0 n m 以下、特に A r F エキシマレーザによる露光に適した、通常のパターン形成においても十分な解像力を示し、かつ、適切なフローベーク温度のみでパターン寸法を小さくすることが可能であり、フロー速度も適当でありフロー量が制御しやすいサーマルフロー適性を有するレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 ガラス転移温度が 5 ℃ 以上異なる、アクリル酸誘導体モノマーに由来する繰返し単位及びメタクリル酸誘導体モノマーに由来する繰返し単位の少なくともいずれかを含有し、更に脂環構造及び酸の作用により分解しアルカリ現像液への溶解性を増加させる基を含有する樹脂を少なくとも 2 種と活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 5 8 0 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社